بسم الله الرحمن الرحيم

الزئبق

(الزئبق في البيئة-سميه الزئبق-مصادر الزئبق-طرق معالجه الزئبق-استعاده واعاده تدوير الزئبق-طرق قياس الزئبق)

فؤاد محمد احمد علي الريمي

967771317873+

fuadmohahmed@gmail.com

fuad309735@gmail.com

1. الزئبق في البيئة:

الزئبق عنصر طبيعي يرمز له كيميائيا بالرمز Hg وهو اختصار من الكلمة اليونانية *hydrargyrum* والتي تعني الفضة السائلة. الزئبق في صورته النقية هو معدن فضي ابيض سائل في درجات الحرارة العادية وضغط 1 جو. في حالات اخرى يسمى الزئبق النقي بالفضة السريعة او الزئبق المعدني او الزئبق السائل. غالبا ما يطلق على الزئبق اسم عنصر الزئبق او الزئبق المعدني.[1]

نظرا لارتفاع درجة التوتر السطحي للزئبق فانة يشكل قطرات كروية مضغوطة صغيرة عند تحررها في البيئة. بالرغم من ان قطرات الزئبق تكون صغيرة عادة في حالة ثبات الى ان الضغط البخاري المرتفع للزئبق يتسبب في تبخرة مقارنة مع المعادن الاخرى. تزداد مخاطر استنشاق الزئبق في الاماكن المغلقة. في الهواء الطلق يتبخر الزئبق ويدخل في الهواء الجوي.[1]

الزئبق عنصر لا يمكن تخليقه او تدميره. ينطلق الزئبق الى البيئة من خلال الثورات البركانية. ويوجد طبيعيا في قشرة الارض غالبا في صورة املاح الزئبق مثل كبريتيد الزئبق ويوجد الزئبق بكميات صغيرة جدا في التربة غير الملوثة بمعدل 100 جزء من البليون. كما تسبب الانشطة البشرية المختلفة في ازالة الزئبق من القشرة الارضية مما يؤدي الى انطلاقة في البيئة.[1]

تشير التقديرات الى ان حوالي ثلث الزئبق المنتشر والموجود في البيئة العالمية من مصادر طبيعية وما يقارب من ثلثي الكمية تنتج من الانشطة الصناعية والبشرية الاخرى.[1]

بالاضافة الى الثورات البركانية فان المصادر الطبيعية الاخرى للزئبق تشمل عوامل التعرية للصخور والتربة وقد زادت كمية الزئبق الموجودة في الجو والتربة والبحيرات والجداول المائية والمحيطات بعامل يتراوح بين 2-4 منذ بداية الثورة الصناعية ونتيجة لذلك فان مستويات الزئبق في البيئة تشهد ارتفاعا خطيرا.[1]

تطلق العديد من الانشطة البشرية الزئبق الى البيئة حيث يوجد في الوقود الحفري وخامات المعادن والمعادن الاخرى. كما ينطلق بكميات كبيرة عند احتراق الفحم او خلال عملية التنقيب والتنقية لخامات المعادن وصناعه الاسمنت. حيثما ينتج ويستخدم الزئبق فان كميات كبيرة منة تتبخر في الجو ويستخدم عمال مناجم الذهب الحرفية وصغيرة الحجم عن قصد كميات كبيرة من الزئبق كما تستخدم مركبات الزئبق في بعض الاحيان كعوامل حفز او مواد اولية في الصناعات الكيماوية وغيرها من العمليات الصناعية. واخيرا فان الزئبق ومركباته موجودة في انواع عديدة من المنتجات الاستهلاكية والصناعية.[1]

عندما ينطلق الزئبق في الهواء يتحرك مع الرياح لمسافات طويلة او قصيرة الى ان يسقط في نهاية المطاف على الارض. ان جزء من الزئبق الذي سقط في المحيطات او سقط على الارض سيتبخر وينتقل بخاره مع الرياح ليسقط مرة اخرى في مكان اخر. اما الجزء الذي لم يتبخر من الزئبق الموجود في التربة فانة يتحد مع المواد العضوية وبعضة يثبت في التربة والباقي ينتقل الى الانهار والبحيرات ثم الى المحيطات. وفي التربة المائية يتحد الزئبق مع الرواسب ثم ينتقل مع تيارات المحيطات او الانهار ويصل بعضة ذائبا في الماء وتقوم كائنات دقيقة في الاوساط المائية بتحويل الزئبق الى مركب ميثيل الزئبق. وهو مركب عضوي فلزي سام أكثر سمية في الجرعات المنخفضة من الزئبق النقي. ويصبح ميثيل الزئبق جزءا من السلسلة الغذائية المائية بل ويتراكم ويتضخم احيانا ثم ينتقل بواسطة انواع من الكائنات المهاجرة.[1]

1.1 الزئبق في الهواء الجوي:

معظم الزئبق الموجود في الجو يكون في الحالة الغازية ولكن بعضه يكون مرتبطا بالمواد الدقيقة. يكون معظم الزئبق الغازي عادا في صورة عنصر الزئبق ولكن نسبة مئوية ضئيلة منه تكون مؤكسدة الى مركبات الزئبق مثل كلوريد الزئبق واكسيد الزئبق.[1]

بخار الزئبق النقي او الذي يسمى عنصر الزئبق الغازي شحيح الذوبان في الماء وثابت في الجو لفترة مقدرة ما بين 6اشهر الى 2سنوات. هذا الاستقرار يمكن الزئبق من الانتقال لمسافات طويلة مما يجعل تركيزات بخاره ثابتة الى حد ما في الهواء الجوي ولكن يلاحظ ان تركيزه الغازي في النصف الشمالي من الكرة الارضية والمتقدم صناعيا اعلى من تركيزاته في نصف الكرة الجنوبي.[1]

مركبات الزئبق الموجودة في الهواء الجوي في حالة غازية تكون في صورة الزئبق الغازي التفاعلي وهي اكثر نشاطا وقابليه للذوبان في الماء من الزئبق الغازي ، كما انها اقل استقرارا منه في الهواء الجوي ، كما يسهل نزوله مع المطر ، وهو ما يسمى الترسيب الرطب .[1]

يبقى الزئبق الغازي التفاعلي في الجو لفترة قصيرة وكذلك الجسيمات المرتبطة بالزئبق تظل لفترات قصيرة نسبيا ويمكن ازالتها بالترسيب الرطب او الجاف. نظرا لقلة ذوبان الزئبق الغازي في الماء لذلك فان مياه الامطار لا تستطيع ازالته من الهواء بدرجة مناسبة. وهناك بعض الدراسات ترجع ترسيب الزئبق الغازي الى التفاعلات الضوء كيميائية في الطبقات السطحية من الغلاف الجوي.[1]

تشير الدراسات ان هناك ظاهرة جديدة نسبيا اطلق عليها استنفاذ الزئبق من الهواء الجوي حيث اشارت الدراسات انه في المرتفعات القطبية الكندية خلال فصل الربيع وشروق الشمس تنخفض تركيزات الزئبق بشكل حاد وفي الوقت نفسة يتم استنفاذ الاوزون الموجود في الجو. [1]

يرجع سبب ذلك الى التفاعلات الكيميائية الضوئية في طبقات الجو المنخفضة بين مركبات الاوزون والهالوجينات وهي من اصول بحرية وخاصه اكاسيد البروم. في هذه العملية يتحطم الاوزون ويتأكسد الزئبق الموجود في الهواء (الجو)، ويتحول الى مركبات الزئبق الغازية التفاعلية . وقد ساعد اكتشاف تلك الظاهرة في تفسير سبب تأثر شعوب المنطقة القطبية نتيجة التعرض لميثيل الزئبق.[1]

بعض خصائص الزئبق:

الخاصية	القيمة
الوزن الذري	200.59 ج | مول
العدد الذري	80
درجة الانصهار	-38.89 درجة مئوية
درجة الغليان	356.58 درجة مئوية
ضغط الغاز عند 25	2×10^{-3} ملي متر زئبق
الذوبان في الماء عند 25	20- 3 ميكرو جم/ لتر
الكثافة	13.5336 جم/سم

2. التأثيرات السامة للزئبق وميثيل الزئبق:

تم اكتشاف ان الزئبق سام في القرن الاول الميلادي عندما وصف العالم الروماني "بليني" التسمم بالزئبق كمرض العبيد الذين يقومون بالعمل في المناجم الملوثة ببخار الزئبق مشيرا الى ان ذلك يعتبر غير صحي للمواطنين الرومان.[1]

في الثقافة الشعبية ارتبط التسمم بشخصية "هاتر المجنون " الواردة في رواية "مغامرات اليس في بلاد العجائب" وفي القرن التاسع عشر عانى الانجليز العاملون في صناعة القبعات من اعراض عصبية مثل الهياج والخجل والاكتئاب والارتجاف والتعثر في الكلام لتعرضهم لمركب زئبقي هو نترات الزئبق – وهو مركب كيميائي يستخدم على نطاق واسع في صناعة القبعات اللباد، وهذه المادة الكيميائية هي سبب هذه الاعراض ويعتقد الكثيرون ان تسمم العمال في تلك الصناعة من هذه المادة مصدر التعبير الانجليزي "مجنون كصانع القبعات" وهي الموحية لشخصية صانع القبعات المجنون. [1]

ان التعرض المهني للزئبق ليست مشكلة من الماضي ولكنها لازالت مشكلة الحاضر للعاملين في العديد من الصناعات مثل تعدين الزئبق وانتاج الكلور القلوي وتصنيع الترمومترات ومصابيح الفلورسنت والبطاريات ، وغيرها من المنتجات التي تحتوي على الزئبق مثل الذهب والفضة والرصاص والنحاس وتعدين وتنقية النيكل ومجال طب الاسنان. من أكثر المتعرضين هم العاملين في مناجم الذهب الحرفية وصغيرة الحجم حيث انهم يستخدمون الزئبق لفصل الذهب من الشوائب تحت ظروف بدائية وسيئة ونتيجة لذلك فان هؤلاء الصناع واسرهم ومجتمعهم وبيئتهم الاجتماعية أكثر تعرض للزئبق.[1]

ان الجهاز العصبي حساس جدا لجميع اشكال الزئبق وخاصة ميثيل الزئبق وبخار الزئبق حيث يصل الزئبق فيهما بسهولة الى المخ. ويؤدي التعرض لمستويات عالية من الزئبق المعدني او غير العضوي او العضوي الى تلف دائم للمخ والكليتين كما ثبت تأثيره على الاجنة النامية حتى بعد شهور من تعرض الام للزئبق. من الاثار الضارة التي يمكن ان تنتقل من الام الى الجنين تلف المخ والتخلف العقلي والعمى والنوبات المرضية وعدم القدرة على الكلام. [1]

يظهر لدى البالغين الذين تعرضوا للزئبق اعراضا اخرى مثل الهياج والخجل والارتجاف والقصور في الرؤية او السمع ومشاكل في الذاكرة. قد يؤدي التعرض قصير المدى لمستويات عالية من ابخرة الزئبق المعدني الى تلف الرئة والغثيان والتقيؤ والاسهال وارتفاع ضغط الدم او معدل ضربات القلب والطفح الجلدي والتهابات العين.[1]

1.2 عنصر الزئبق واملاح الزئبق الغير عضوية:

يمكن ان يتسمم الاشخاص بالزئبق النقي عن طريق استنشاق ابخرة الزئبق. يتم امتصاص حوالي 80% من بخار الزئبق المستنشق عن طريق الجهاز التنفسي او الجيوب الانفية ومن ثم ينتقل الى جهاز الدورة الدموية ومنه الى جميع اجزاء الجسم. قد اظهر التعرض المزمن للزئبق عن طريق الاستنشاق حتى بتراكيز منخفضة تأثيرات مختلفة مثل الدوخة وضعف المهارات الادراكية واضطراب النوم. توجد ابخرة الزئبق في الاماكن الصناعية كما يمكن ان يوجد ايضا في المستشفيات وعيادات الاسنان والمدارس والمنازل حيث المنتجات المحتوية على الزئبق. [1]

يختلف الزئبق في شكله السائل عن معظم مركبات الزئبق العضوية وغير العضوية حيث انه يصعب امتصاصه في الجسم اذ تم ابتلاعه او ملامسته بالجلد. تشير البيانات الى ان المعدة والامعاء تمتص اقل من 0.01% من الزئبق اذ تم بلعها. ونادرا ما وجدت حالات تسمم لأشخاص ابتلعوا الزئبق المعدني. ومن جهة اخرى نلاحظ ان املاح الزئبق غير العضوية

أكثر سمية وتسبب التأكل. كما يسبب التعرض الحاد لأملاح الزئبق غير العضوية تأكل المعدة والأمعاء كما يمكن ان يسبب تلف الكلى. ويمتص الجسم حوالي 10% من املاح الزئبق في حالة تناولها او تلامسها مع الجلد وهو ما يسبب اضرارا بالغة لأجهزة الجسم وخاصة الجهاز العصبي المركزي. ويزيد معدل امتصاص الجسم لأملاح الزئبق المعدني ولكنه اقل من معدل امتصاص مركبات الزئبق العضوية مثل ميثيل الزئبق والذي يمتص تماما عن طريق المعدة والامعاء.[1]

2.2 ميثيل الزئبق:

هو شكل من اشكال الزئبق المسئولة اساسا عن التلوث بالزئبق. ميثيل الزئبق في الاسماك والمحار والطيور والثديات التي تأكل منها. عندما يبتلع شخص ميثيل الزئبق تقوم المعدة والامعاء بامتصاصه امتصاص مركبات الزئبق الغير عضوية. [1]

من اهم طرق تخليق ميثيل الزئبق هي الميثلة الحيوية والتي تقوم بها البكتيريا التي تعيش في المياه عند انخفاض مستويات الاكسجين الذائب فيها. ففي المياه العذبة والمالحة يحدث ذلك في رواسب مصبات الانهار وقاع البحيرات. يتكون ميثيل الزئبق ايضا في المحيطات عندما يسقط الزئبق من الهواء الجوي على سطح المحيط وينتقل الى اعماق المحيط حيث البكتيريا الموجودة طبيعيا التي تحلل المواد العضوية وفي نفس الوقت تقوم بتحويلة الى ميثيل الزئبق.[1]

يختلف ميثيل الزئبق عن الزئبق المعدني في سرعة امتصاصه. فعندما يأكل شخصا طعاما ملوثا بميثيل الزئبق تمتصه المعدة والامعاء بسرعة وتنتقل الى مجرى الدم ومنه الى مخ الشخص البالغ والاطفال والاجنة. يتراكم ميثيل الزئبق في المخ ويتحول ببطء الى الزئبق الغير عضوي. [1]

- **التأثيرات العصبية:**

الجهاز العصبي في طور النمو أكثر حساسية للأثار السامة لميثيل الزئبق من الجهاز العصبي المتطور. على الرغم من ان الاجهزة العصبية سواء للبالغين او للأجنة حساسة لميثيل الزئبق ، الى ان تعرض الاجنة قبل الولادة يؤثر على نمو وتطور الخلايا العصبية في المخ وفي اماكن اخرى. مما يسبب ضررا لا رجعة فيه للجهاز العصبي المركزي النامي. يؤدي التعرض المزمن المرتبط بتناول الامهات للأسماك الملوثة الى مشاكل لدى الاطفال الرضع الذين قد يبدو عليهم انهم طبيعيين خلال الاشهر الاولى من حياتهم ولكن يظهر العجز في الاطراف العصبية والقصور في الذكاء وتشو العضلات وقصور في

وظائف الحكة والانتباه والابصار. وكذلك التعرض لمستويات منخفضة من ميثيل الزئبق. [1]

- **امراض القلب وارتفاع ضغط الدم:**

لاحظ الباحثون وجود علاقة يبن استهلاك الاسماك الملوثة وخطر الاصابة بالنوبات القلبية. وفي دراسة على الصيادين وجد ان تناول أكثر من 30جم من الاسماك يوميا يضاعف مرتين او ثلاث اضعاف خطر الاصابة بنوبة قلبية او الوفاة المفاجئة لقصور في اوعية القلب الدموية. كما لوحظ ارتفاع ضغط الدم لدى الرجال الذين يتعرضون له مهنيا. [1]

- **التأثيرات على الجهاز المناعي:**

تشير الدراسات المهنية الى ان التعرض للزئبق يمكن ان يؤثر على الجهاز المناعي في الانسان. كما اظهرت الدراسات على الحيوانات ان الزئبق سام للجهاز المناعي لدى الانسان. ويؤدي تعرض الجنين لميثيل الزئبق الى اثار طويلة المدى على الجهاز المناعي النامي. وتشير الدراسات الى ان التعرض لميثيل الزئبق يمكن ان يزيد من قابلية الانسان للإصابة بالأمراض المعدية وقصور المناعة الذاتية نتيجة للأضرار بالجهاز المناعي.[1]

- **السرطان:**

اوضحت دراستان ان هناك صلة بين التعرض للزئبق وسرطان الدم الحاد ولكن النتائج كانت محدودة لأنها كانت على فئة صغيرة من السكان كما كان هناك عدم وجود رقابة لعوامل الخطر الاخرى. كما لوحظ في دراسة اخرى ارتباط التعرض لميثيل الزئبق واورام الكلى وتلف الصبغيات في ذكور الفئران. بناء على النتائج المتاحة على الانسان والحيوان والنتائج المعملية قد صنفت وكالة حماية البيئة الامريكية ميثيل الزئبق كمادة مسرطنة من الفئة ((سي)) (مسرطن محتمل). [1]

- **التأثيرات التناسلية:**

لم يتم تقييم التعرض لميثيل الزئبق على التناسل بشكل كافي على الانسان. ومع ذلك تم العثور على نتائج تقييم سريرية وملاحظات لأكثر من 6000 شخص قد تعرضوا لميثيل الزئبق اثناء حادثة تلوث القمح بهاذ المركب في العراق والتي خفضت معدل الحمل 79% كدلالة على تأثير ميثيل الزئبق على معدل خصوبة الانسان. [1]

- **التأثيرات على الكلى:**

من المعروف ان كل من الزئبق المعدني وميثيل الزئبق لمواد السامة للكلى. وقد لوحظ حدوث تلف في الكليتين ناتجة عن تعرض الانسان الى مستويات لأي من الاشكال العضوية للزئبق والتي تسبب ايضا اثارا عصبية. [1]

3.2 التلوث الحاد بالزئبق ومرض ميناماتا:

ان أشهر امثلة التلوث الحاد بالزئبق قد حدث في قرى صيد الاسماك على طول شاطئ خليج جزيرة " ميناماتا" باليابان ناتجة من "شركة شيسو" وهي شركة مواد كيميائية تقع بالقرب من الخليج وتستخدم كبريتات وكلوريد الزئبق كمواد محفزة في انتاج مركبات الاستالدهيد وكلوريد الفينيل. حيث يتم تصريف مخلفات المياه الملوثة الناتجة من المصنع في خليج ميناماتا وتحتوي مخلفات الميتة تلك على الزئبق غير العضوي وميثيل الزئبق والذي ينتج كمادة ثانوية في عمليات انتاج الاستالدهيد. بالتالي تراكم ميثيل الزئبق في الاسماك والمحار الموجودة بهاذ الخليج وايضا السكان المحليين اللذين يعتمدون في غذائهم على الاسماك والمحار مما ادى الى اصابتهم بتسمم الزئبق وهو ما يعرف بمرض ميناماتا.[1]

يعاني المصابون بمرض ميناماتا من فقدان في الاحساس والتنمل في اليدين والقدمين فلا يستطيع المريض المشي او الجري دون ان يتعثر كما يعاني من صعوبات في الابصار والسمع والبلع. قد تم اكتشاف وتشخيص هذا المرض لأول مرة في عام 1956. اما في عام 1959 فقد اثبت ان المرض سببه التراكيز العالية لميثيل الزئبق الموجودة في الاسماك والمحار في هذا الخليج. [1]

استمرت "شركة شيسو" في صرف المخلفات في المياه الملوثة بالزئبق منذ بداية عمل المصنع في انتاج الاستالدهيد في الفترة من 1932حتى عام 1968 حتى اوقفت الطريقة في انتاج الاستالدهيد. ولكن استمر انتاج كلوريد الفينيل باستخدام محفز من الزئبق في نفس المصنع حتى عام 1971 ولكن بعد عام 1968 كان يتم تحويل صرف مخلفات المياه الملوثة الناتجة من المصنع الى بحيرة خاصة وليس في الخليج.[1]

تفشى مرض ميناماتا ثانيه في اليابان عام 1965 في حوض نهر اجرو في ولاية نيجاتا. فقد القت شركة كيميائية اخرى تقوم بإنتاج الاستالدهيد باستخدام محفز كبريتات الزئبق وعملية مماثلة بمياه صرفها الصحي في نهر اجرو. قد اعلنت الحكومة اليابانية عن اصابة 690 شخص بالمرض خلال هذا الانتشار للمرض.[1]

ظهر مرض ميناماتا ايضا في اوائل السبعينات في العراق عندما لقي حوالي 10000 شخصا حتفهم واصيب حوالي 100000 اخرون بتلف شديد في المخ جراء تناول القمح المعالج بميثيل الزئبق. [1]

كما ظهرت حالات تسمم لسكان كندا الاصليين في مضايق جراسي بكندا نتيجة صرف مخلفات الزئبق من مصنع الكلور-القلوي ومصنع للورق والمطاط في دريدان–اونتاريو في الفترة من عام 1962 الى عام 1970 ولازالت هناك حالات اصابة اخرى نتيجة للتلوث الحاد بالزئبق ولكنها غير معروفة جيدا او اقل مأساوية من الحالات المعروفة.[1]

- **تلوث الاسماك بالزئبق:**

يدخل الزئبق الى المسطحات المائية حينما يسقط مباشرة من الهواء او من خلال مياه الصرف الصحي الملوثة بالزئبق الى التربة. وعند دخوله الى البيئة المائية يتحول جزء كبير منه الى ميثيل الزئبق بواسطة الكائنات الحية الدقيقة الموجودة طبيعيا في هذه النظم البيئية. ويبدأ ميثيل الزئبق عند قاع السلسة الغذائية ومن ثم يتراكم ويتضخم حيويا كلما تغذت الكائنات الاكبر على الكائنات الاصغر. ونتيجة لهذا التضخم الحيوي يتركز ميثيل الزئبق في بعض انواع السمك ليصل لمستويات تزيد مليون مرة عن تركيز الزئبق في المياه التي تعيش فيها. [1]

- **تلوث الارز بالزئبق:**

اشارت بعض الدراسات الحديثة المتعلقة بالتلوث بالزئبق في بعض المناطق الداخلية من الصين. والتي يتناول فيها السكان كميات قليلة من الاسماك ولكنهم يعيشون في مناطق ينتشر فيها التلوث البيئي بالزئبق. قد لاحظ الباحثون ان تربة حقول الارز تعد بيئة مناسبة لنوع من البكتيريا التي تحول الزئبق الى ميثيل الزئبق. استنتج الباحثون ان ميثيل الزئبق الناتج في هذه التربة يمكن ان يمتصه نباتات الارز وان يصل الى الحيوانات نفسها. واشارت الدراسة الى ان سكان الريف يعتمدون في غذائهم على منتجات المحاصيل المحلية واهمها الارز. وجدوا ان حوالي 95% من اجمالي التعرض السكاني لميثيل الزئبق يأتي من تناول الارز.[1]

3. مصادر الزئبق:

1.3 التنقيب عن الزئبق:

منذ العصور القديمة ، قام الانسان بالتنقيب عن خامات حمراء او بنية حمراء والتي يطلق عليها " سينابار " والتي تحتوي على كمية كبيرة من كبريتيد الهيدروجين . وقد تم العثور على اول منجم للسينابار والعمل فيه على نطاق واسع منذ أكثر من 3000 عام في جبال الأنديز في بيرو. وقبل 1400 عام من الميلاد تم استخراج خام السينابار من منجم بالقرب من مدينة تعرف حاليا ب هوانكا فيليكا – بيرو وتم تكسير الخام لعمل الصبغة الحمراء القرمزية. وبدا التنقيب عن السينابار في الموقع قبل فترة طويلة من ظهور حضارة الانكا واستمرت حتى العصر الحديث. وقد استخدم الانسان صبغة كبريتيد الزئبق القرمزية في حضارات الانكا والحضارات القديمة الاخرى لتغطية جسم الانسان في الاحتفالات وتزيين المقتنيات الذهبية مثل اقنعة الدفن. وقد عرفت تلك الصبغة ايضا في الصين والهند واستخدمت في روما قديما لتلوين وجوة القادة عند فوزهم.[1]

يمكن انتاج الزئبق من خام السينابار عن طريق تسخينه في وجود الهواء ثم تكثيف الزئبق من البخار المتصاعد كما في المعادلة الكيميائية:

$$HgS + O_2 \rightarrow Hg + SO_2$$

وقد عرف الاغريق والرومان والصينيون والهندوس هذه العملية منذ أكثر من 200 عام قبل الميلاد. كما توجد دلائل تؤكد معرفة قبائل الانكا بهذه الطريقة لانتاج الزئبق بهذه الطريقة قبل اتصالهم بالأوروبيين. وتوجد أكبر الاحتياطات في العالمية م نخام السينابار في منجم المادين ب اسبانيا. وقد بدا التعدين وعمليات التكرير في هذا الموقع منذ أكثر من 2000 عام. واستخدم الفينيقيون والقرطاجيون والرومان الزئبق من هذا المنجم منذ ذلك الوقت لتجميع وتركيز الذهب والفضة.[1]

تتوفر بيانات عن عمليات التنقيب عن السينابار في منجم الماديين والمناجم الاخرى على مدى القرون الخمسة الماضية. فمنذ العام 1500 تم انتاج ما يقارب من مليون طن متري من الزئبق من السينابار من منجم الماديين والمناجم الاخرى ، تم انتاج نصف هذه الكمية 500000 طن قبل عام 1925 . كما استمرت شحنات الزئبق من اسبانيا لاستخدامها في تعدين الفضة والذهب بالمستعمرات الاسبانية في امريكا (والتي اصبحت الان المكسيك) لمدة 250 عاما. [1]

تساهم عمليات التنقيب عن الزئبق الخام وتنقيته في إطلاق كميات كبيرة من ابخرة الزئبق في الهواء وبالتالي فهي مصدر مباشر وكبير للتلوث بالزئبق.[1]

2.3 انتاج الزئبق كمنتج ثانوي اثناء عمليات تنقيه المعادن غير الحديدية:

يتم احيانا انتاج الزئبق كمنتج ثانوي عند تنقية المعادن الخام. وقد تم العثور على الزئبق بكميات ضئيلة جدا من معظم خامات المعادن غير الحديدية مثل الزنك والنحاس والرصاص والذهب والفضة وغيرها. حتى وقت قريب كانت تنطلق محتويات الزئبق من هذه الخامات الى البيئة كجزء من النفايات المتولدة اثناء التعدين او التكرير. في السنوات الاخيرة بدأت بعض المصافي في استرجاع الزئبق من النفايات وانتاج الزئبق الخام لبيعه في السواق المحلية او الدولية. كان على المنتجين الذين قرروا القيام بذلك الامتثال للقوانين او اللوائح الوطنية بالقطاع او الدولة. في حالات اخرى كان على المنتجين الامتثال للقوانين او اللوائح التي تنظم التخلص من نفايات الزئبق وربما تكون تكلفة استرداد الزئبق من النفايات وبيعها اقل تكلفه من التخلص من نفايات الزئبق عند الامتثال لطرق التخلص المعتمدة.[1]

على سبيل المثال ، هناك ما يقارب من 33 نظام مكافحة للتلوث على مستوى العالم مسؤول عن استخلاص الزئبق من غازات المداخن بمصاهر الزنك وهناك تتم عمليات تعدين اذهب على نطاق واسع في امريكا الجنوبية وامريكا الشمالية لاسترجاع الزئبق الخام من النفايات وبيع هذا الزئبق . وفقا لأحدى التقديرات فانه تم استرجاع ما يقارب من 30-400 طن متري من الزئبق عالميا في عام في 2005 من مصافي الزنك والذهب والرصاص والنحاس والفضة.[1]

3.3 الزئبق الناتج من الغاز الطبيعي:

يحتوي الغاز الطبيعي ايضا على كميات قليلة من الزئبق والتي تنطلق الى البيئة عند حرق الغاز. وفي بعض المناطق بما في ذلك الدول المجاورة لبحر الشمال والجزائر وكرواتيا وغيرها تكون تركيزات الزئبق في الغاز مرتفعة وتقوم المعالجات بالتخلص من الزئبق. ويقوم منتجو الغاز الطبيعي المسال بازالة الزئبق من الغاز الطبيعي قبل تبريده والى فان الزئبق الموجود في الغاز سيدمر مبادلات الحرارة المصنعة من الالمنيوم المستخدمة في تسيل الغاز الطبيعي. ويتطلب هذا تقليل محتوى الزئبق الموجود بالغاز الطبيعي الى اقل 0,01 ميكرو جرام من الزئبق لكل متر مكعب من الغاز الطبيعي العادي.[1]

4.3 المصادر المقصودة: الزئبق في المنتجات المختلفة:

هناك عدد من المنتجات الشائعة تحتوي على الزئبق او مركبات الزئبق. وغالبا ما ينطلق الزئبق في الهواء خلال تصنيع هذه المنتجات (داخل وخارج مكان العمل) كما ينطلق كملوث في المخلفات والنفايات الصلبة والسائلة. وتتعرض المنتجات المحتوية على الزئبق في كثير من الأحيان اثناء

استخدامها للكسر وانطلاق محتواها من الزئبق الى البيئة ، وأيضا في نهاية مدة صلاحيتها لا يتم إعادة تدوير او استرجاع سوى جزء بسيط من الزئبق من جميع المنتجات المحتوية على الزئبق . وغالبا ما يتم نقل هذه المنتجات في نهاية عمرها الى المحارق ومقالب المخلفات. ووفقا لتدابير مكافحة تلوث الهواء المستخدمة في تلك المنطقة ينطلق محتوى الزئبق من هذه المنتجات الى الهواء. كما تنطلق محتويات الزئبق بهاذه المنتجات الملقاة في مقالب المخلفات ومكبات النفايات في الهواء وفي المياه وفي التربة ولكن بصفة ابطا. خلاصة القول ان الزئبق الموجود في تلك المنتجات يجد طريقة الى البيئة في نهاية المطاف بطريقة او بأخرى. لا يمكن الاستهانة بالمخاطر المرتبطة بالمنتجات المضاف اليها الزئبق. يقصد بكمية الزئبق التي يمكن اطلاقها في كل مرحلة من مراحل التصنيع خلال العمر الإنتاجي ومرحلة التخلص. ان احتمالات التعرض اثناء الاستخدام اليومي لهذه المنتجات مرتفع. يكمن الحل في التخفيض والتخلص التدريجي من هذه المنتجات متى أصبحت البدائل الخالية من الزئبق متاحة. في معظم الحالات البدائل موجودة ولكنها تجرب الحواجز للدخول الى السوق لمجموعة من الأسباب.[1]

1.4.3 الزئبق في الأجهزة الطبية:

تستخدم الأجهزة الطبية المحتوية على الزئبق منذ فترة طويلة في المستشفيات ومرافق الرعاية الصحية. وتشمل الترمومترات وأجهزة قياس ضغط الدم وموسعات المريء.[1]

عند تحطم هذه الأجهزة يتبخر محتواها من الزئبق معرضا العاملين في مجال الرعاية الصحية والمرضى أيضا الى المخاطر ، حيث يلوث هذا الزئبق المنطقة المحيطة للتسرب وكذلك الصرف الصحي للمنشأة. يعتبر كسر هذه المعدات امرا شائعا. حيث تقوم المستشفيات باستخدام العديد من الترمومترات الزئبقية في السنة الواحدة لكل سرير في المستشفى.[1]

يحتوي كل ترمومتر على ما بين 0.5الى 3 غرام من الزئبق. في حين ان جهاز ضغط الدم يحتوي على ما يقارب من 100 الى 200غرام من الزئبق. اما جهاز موسع المريء فهو عبارة عن أنبوب طويل مرن ينزلق داخل حنجرة المريض لعملية طبية معينة. وعلى الرغم من عدم شيوع استخدامه كالترمومترات وأجهزة قياس ضغط الدم الا انه يحتوي على مقدار يساوي كيلو غرام واحد من الزئبق.[1]

2.4.3 الزئبق في المفاتيح الكهربائية:

تحتوي عدة أنواع من المفاتيح الكهربائية على الزئبق. هي تشمل المفاتيح المائلة ومفاتيح الطفو والترموستات ومفاتيح التحكم في الدوائر الالكترونية وغيرها.[1]

- **المفاتيح الكهربائية المائلة:** هي المفاتيح التي تحتوي انابيب صغيرة بوصلة كهربائية في نهاية واحدة. عند ميل نهاية الانبوب المتصل كهربائيا الى أسفل يتدفق الزئبق لهذا الطرف وتغلق الدائرة الكهربائية. عندما يميل المفتاح لأعلى تنفتح الدائرة.[1]

وهذا النوع من المفاتيح شائع الاستخدام في السيارات للتحكم في المصابيح. يحتوي كل مفتاح في المتوسط على 1.2 غرام من الزئبق. تستخدم مفاتيح التبديل المائلة في العديد من المنتجات الأخرى على الرغم من ان استخدامها قد أصبح اقل انتشارا في السنوات الأخيرة. تشمل هذه المنتجات الغسالات ومجففات الملابس والثلاجات ومكواة الملابس والدفايات وأجهزة التلفزيون ومفاتيح التحكم بمراوح الافران وأنظمة انذار الحريق والأمان واحذية الأطفال ذات الانوار الوامضة وغيرها. كما تستخدم في التطبيقات الصناعية حيث يمكن ان يحتوي المفتاح الواحد على ما يصل الى 3.6 كيلو غرام من الزئبق. تستخدم مفاتيح الزئبق الحساسة في الجيرسكوب والافاق الصناعية وخاصة في علم الفضاء والتطبيقات العسكرية.[1]

- **مفاتيح الطفو:** تستخدم عادة لتشغيل المضخات وللتحكم في مستو السائل. هو عبارة عن أسطوانة مستديرة تطفو مع المفتاح المرفق بها. يقوم المفتاح بتشغيل مضخة او ايقافها عندما تطفو الأسطوانة لا على او تغطس الى أسفل. هذه المفاتيح مختلفة الاحجام والمفتاح الواحد يحتوي كمية من الزئبق تتراوح بين اقل من 100 ملغرام من الزئبق للأنواع الصغيرة وحتى 67غرام للأنواع الكبيرة. تستخدم مفاتيح التعويم الصغيرة في مضخات البالوعات التي تمنع فيضان المياه في الطوابق التحت أرضية في المنازل والمباني. كما تستخدم المفاتيح الكبيرة في شكات الصرف الصحي العامة وضوابط مضخات الري والعديد من التطبيقات الصناعية. وفي الأسواق تتوافر بدائل لهذه المفاتيح لا تحتوي على الزئبق وبأسعار مماثلة.[1]

- **الترموستات:** تستخدم في المنازل وأماكن أخرى للتحكم في أجهزة التدفئة والتبريد. وحتى وقت قريب احتوت معظم أنواع الترموستات على الزئبق. ترموستات الزئبق تحتوي على لفات ثنائية المعدن والتي تنكمش وتتمدد طبقا لدرجة حرارة الغرفة وحين يحدث ذلك ينشط مفتاح الزئبق مما يؤدي الى غلق الدائرة الكهربية وبذلك يعمل على تشغيل او إيقاف الافران او المضخات الحرارية او أجهزة تكيف الهواء. يبلغ متوسط الكمية الاجمالية من الزئبق في الترموستات في الأجهزة المنزلية حوالي 4 غرام اما الأنواع التي تستخدم في الصناعة فتحتوي على أكثر من ذلك بكثير. في السنوات الأخيرة قامت العديد من الشركات والمصانع ب استبدال الترموستات الزئبقية ببدائل الكتر ميكانيكية او رقمية خالية من الزئبق. والي فرضت نفسها بسرعة حيث تقوم بتوفير الطاقة.[1]

- **المبادلات المحتوية على الزئبق:** هي أجهزة تقوم بفتح او اغلاق التيار الكهربائي للتحكم في تشغيل أجهزة أخرى وغالبا ما تستخدم المفاتيح لتشغيل وإيقاف الاحمال الكبيرة من خلال تزويد التيارات الصغيرة نسبيا بدوائر التحكم. وتشمل المبادلات المحتوية على الزئبق مبادلات إزاحة الزئبق ، ومبادلات القصبة الزئبقية الرطبة ومبادلات الملامسة بالزئبق. من أكثر المجالات التي تستخدمه الاتصالات السلكية واللاسلكية ، والنقل وصناعة السيارات . ويمكن ان نجدها أيضا في أجهزة الكمبيوتر المحمولة ومصادر الطاقة لأجهزة الكمبيوتر وماكينات تصوير المستندات وشواحن البطاريات والسخانات والافران الصناعية ومصابيح الانارة بالشوارع واشارات المرور والمعدات الجراحية وأجهزة الاشعة السينية والطائرات وأجهزة قياس المقاومة وأجهزة التحكم في الماكينات ومعدات التعدين وسخانات حمامات السباحة ومعدات التنظيف الجاف ولوحات الدوائر الكهربية ووحدات التحكم القابلة للبرمجة وعديد من التطبيقات الأخرى. وهناك أنواع عديدة من المفاتيح والمبادلات المحتوية على الزئبق بالإضافة الى المواد التي سبق ذكرها. وتشمل مفاتيح ضبط الضغط ودرجات الحرارة ومفاتيح استشعار اللهب ومفاتيح المبادلات ومفاتيح الاهتزاز وغيرها. وينطلق معظم الزئبق الموجود في هذه المنتجات والمعدات الى البيئة مالم يتخذ تدابير لاسترجاع هذا الزئبق.[1]
- **الزئبق في البطاريات:** يستخدم الزئبق في البطاريات لمنع تراكم غاز الهيدروجين الذي يسبب انتفاخ وتسريب بالبطارية. كما يستخدم كناقل كهربائي في بطاريات أكسيد الزئبق. وتعتبر بطاريات الزئبق أكسيد الزئبق من أكثر البطاريات التي توجد بها اعلى نسبة من الزئبق حيث يوجد بها 40% من وزنها زئبق. كما ان لها كثافة طاقة عالية ومنحنى جهد محدد وقد استخدمت في أجهزة السمع والساعات والالات الحاسبة والكاميرات الالكترونية والالات الدقيقة والأجهزة الطبية. ولازالت تنتج كميات كبيرة من بطاريات أكسيد الزئبق لتستخدم في التطبيقات العسكرية والطبية والمعدات الصناعية وذلك لثباتها وطول عمرها والذي يعد امرا ضروريا. [1]

تستخدم البطاريات المحتوية على الزئبق غير بطاريات أكسيد الزئبق لمنع تكون الغاز داخل البطارية ولمنع التسرب. ولم تعد معظم البطاريات القلوية بالأسواق العالمية تحتوي على الزئبق. والاستثناء الوحيد هو بطاريات زر الخلية القلوية وهي بطاريات صغيرة الحجم على شكل ازرار وهي المستخدمة في السماعات والساعات ولعب الأطفال والهدايا والأجهزة المحمولة وغيرها. وتحتوي العديد من هذه البطاريات على الزئبق. والتقنيات الأربع الرئيسية لهذه البطارية هي الزنك الهوائي واكسيد الفضة والمنجنيز القلوي والليثيوم. لا تحتوي بطاريات الليثيوم الصغيرة على الزئبق. ومن ناحية أخرى ان بطاريات الزنك وبطاريات أكسيد الفضة وبطاريات المنجنيز القلوي تحتوي عادة من 0.01 -2.0 % من وزنها من الزئبق. [1]

- **بطاريات الزنك الهوائية الازرار:** تباع غالبية هذه البطاريات لا استخدامها في أجهزة السمع والاستخدامات الأخرى التي تتطلب بطارية ذات كفاءة عالية. وتستمر فترة صلاحيه هذه البطاريات بضعه أيام فقط حيث يضطر مستخدمها الى استبدالها أكثر من مرة فيوقت قصير. وتباع هذه البطاريات في بعض الدول ب الاسواق ب اسعار تعادل محتواها من الزئبق.[1]
- **بطاريات أكسيد الفضة الازرار:** تستخدم بشكل رئيسي في الساعات والكاميرات والألعاب الالكترونية والالات الحاسبة وغيرها من المنتجات. وقد قامت بعض الشركات اليابانية بعرض بطاريات خالية من الزئبق في مجموعة متنوعة من الاحجام لعدة سنوات. وأخيرا قامت شركات في المانيا والصين بإنتاج بطاريات خالية من الزئبق وبنفس سعر نظرها المحتوي على الزئبق في حين انها اخذت مكانها بسرعة في الأسواق. [1]
- **بطاريات الازرار الخالية من المنغنيز القلوي:** تستخدم أيضا في العديد من المنتجات مثل لعب الأطفال والكاميرات والالات الحاسبة والترمومترات الرقمية وأجهزة التحكم عن عد. تستخدم الصين أكثر من 900 طن متري من الزئبق في تصنيع هذه البطاريات وهي اقل البطاريات تكلفه في التصنيع والاحجام الشائعة منها متوفرة في عبوات كبيرة بسعر 10$ او اقل للعبوة. وقد أشار أحد الباحثين بانه يمكن استخدام مواد مثل البزموث والانديوم كبدائل للزئبق في هذه البطاريات بدون صعوة فنية. [1]
- **بطاريات الليثيوم المصغرة:** تشبه هذه البطاريات قطعة العملة المعدنية ولا يوجد بها زئبق. كما ان هذه البطاريات شائعة في الألعاب الالكترونية والالات الحاسبة وأنظمة تأمين السيارات ومفاتيح أبواب المراب وبطاقات التهنئة. ويقترح البعض استدام بطايات الليثيوم كبديل جيد لبطاريات الخلايا الزئبقية في العديد من التطبيقات. ويتطلب ذلك إعادة تصميم المنتجات ليناسب شكل بطارية الليثيوم حيث انها مسطحه واعرض من البطاريات الأخرى. كما ان لبطاريات الليثيوم جهد تشغيلي اعلى بكثير من البطاريات الأخرى مما يجعلها غبر صالحة للكثير من الاستخدامات الحالية. [1]

ينطلق الزئبق في البيئة خلال تصنيع البطاريات وعند نهاية عمرها. ولا يوجد معلومات عن انبعاثات الزئبق التي تنتج عن تصنيع البطاريات المحتوية على الزئبق ولكنها كميات كبيرة. ومع ذلك فان الطريقة الرئيسية التي ينطلق بها الزئبق من هذه البطاريات في البيئة يكون في نهاية مدة صلاحيتها.[1]

- **الزئبق في مصابيح الفلورسنت:** يستخدم الزئبق في مجموعة كبيرة من المصابيح حيث انه يسهم في كفاءة تشغيلها ومتوسط العمر المتوقع. وتتميز مصابيح الفلورسنت وغيرها من المصابيح المحتوية على الزئبق بكفاءة الطاقة بها وطول العمر. وتعتبر مصابيح الفلورسنت بنوعيها انابيب

الفلورسنت ومصابيح الفلورسنت المدمجة (CFL_s) من أكثر المصابيح انتشارا حيث انها تحتوي على كميات اقل من الزئبق عن المصابيح الأخرى المحتوية على الزئبق كما ان محتوى الزئبق بها يتناقص. وتشير التقديرات الى ان مصابيح الفلورسنت تحتل 80% من اجمالي الزئبق المستخدم في الإضاءة. [1]

ومصابيح الفلورسنت هي عبارة عن أنبوب زجاجي مغلف بالفسفور يحتوي على الزئبق واقطاب فيكلى الجانبين وعند توصيل التيار الكهربائي تنشط اقطاب بخار الزئبق في الانبوب مما يؤدي الى انبعاث طاقة الاشعة فوق البنفسجية يمتص غلاف الفسفور الاشعة الفوق بنفسجية وتنبعث طاقة الضوء المرئي. ويعتبر الزئبق عنصر أساسي في جميع مصابيح الفلورسنت.[1]

يطرح استخدام مصابيح الفلورسنت مشاكله الخاصة. فيهي تطلق ابخرة الزئبق الخطرة في الأماكن المغلقة عند انكسارها. ولحسن الحظ يوجد حاليا مصابيح موفرة للطاقة لا تحتوي على الزئبق. والنوع الواعد منها هو مصباح الصمام الثنائي الباعث للضوء (LED). حيث انها لا تحتوي على الزئبق وتوفر 77% من الطاقة عن المصابيح المتوهجة كما ان عمرها لافتراضي أكبر 25 مرة. كما انها باردة عند لمسها ، وتعطي الضوء الساطع كاملا منذ لحظة تشغيلها (على عكس مصابيح الفلورسنت). وأخيرا من المتوقع ان تحل مصابيح التقنيات الحديثة محل المصابيح المتوهجة ومصابيح الفلورسنت على جد سواء.[1]

- **المصابيح الأخرى التي تحتوي على الزئبق:** بالإضافة الى مصابيح الفلورسنت ، هناك عدة أنواع أخرى من المصابيح في الأسواق تحتوي أيضا على الزئبق ويعتبر العديد منها مصابيح تفريغ عالية الكثافة (HID). ويشيع استخدام هذا الاسم لعدة أنواع من المصابيح بما في ذلك الهاليد والصوديوم عالي الضغط ومصباح بخار الزئبق. [1]

تعمل هذه المصابيح على نحو مماثل لمصابيح الفلورسنت. حيث تستخدم أنبوب مليء بالغاز يحتوي على بخار معدني تحت ضغط مرتفع نسبيا ولها قطبين كهربائيين وعند تكون قوس بينهما يحدث ارتفاع في درجات الحرارة وطاقة مشعة مرئية. هذه المصابيح لها فترة عمر طويلة جدا وبعضها يشع ضوء أكثر من مصابيح الفلورسنت التقليدية. وتتطلب هذ المصابيح فترة طويلة نسبيا ل الاحماء لا اعطاء ضوء الكامل ويسبب الانقطاع اللحظي للكهرباء بدء الاحماء من جديد وقد يستغرق عادة دقائق ويستخدم في هذه المصابيح عالية الكثافة تركيبات مختلة من الغاز في تيار القوس منها غاز الزينون او غاز الارجون او الزئبق ويؤثر ذلك على خصائص اللون وكفاءة المصباح الكلية.

- **مصابيح الهاليد المعدنية:** تستخدم هذه المصابيح الهاليدات مثل يوديد الصوديوم في الانابيب المقوسة وتن الضوء في معظم مناطق الطيف. وتعتبر مصابيح الهاليد المعدنية ذات كفاءة عالية وذات ألوان جيدة وتعيش لفترة طويلة وتستخدم عادة في الملاعب والمستودعات والمخازن والمواقع الصناعية. كما انها تستخدم كمصابيح امامية ذات لون ازرق ساطع بالسيارات وكذلك في اضاءة الاحواض المائية وكمية الزئبق المستخدمة في مصابيح الهاليد تتراوح بين أكثر من 10-1000 ملغرام. وتحتوي 75%من ابيح الهاليد على أكثر من 50 ملغرام من الزئبق للمصباح. تحتوي ثلثها على أكثر من 100 ملغرام من الزئبق للمصباح. [1]
- **مصابيح الهاليد الخزفية:** تم تقديمها مؤخرا لتوفير بدائل عالية الجودة في كفاءة الطاقة للمصابيح المتوهجة ومصابيح الهالوجين. وتستخدم ل الاضاءة الكاملة والجزئية. وتختلف عن مصابيح الهاليد في ان تصنيع الانبوبة المقوسة يكون من الخزف. وتحتوي هذه المصابيح على كمية من الزئبق اقل من مصابيح الهاليد ، وكذلك تمتاز بنوعية افضل من الضوء وتناسق الأوان بتكلفة اقل. وتحتوي أكثر من 80% من هذه المصابيح على ال من 10 مليغرام من الزئبق للمصباح اما باقي الأنواع فتحتوي الواحدة منها على اقل من 50 ملغرام من الزئبق. [1]
- **مصابيح الصوديوم ذات الضغط العالي:** هذه المصابيح مصدر عالي الكفاءة للضوء. ولكن تميل الى اللون الأصفر وذات أداء لوني ضعيف. وقد طورت كمصادر للطاقة الفعالة للتطبيقات الخارجية والامنة والاضاءة الصناعية وتستخدم على نطاق واسع في انارة الشوارع. ومصابيح الصوديوم ذات الضغط العالي تعطي الضوء من الأصفر الى البرتقالي ونظرا لضعف أدائها اللوني فهي تستخدم في التطبيقات الصناعية الخارجية والتي تتطلب كفاءة عالية وطول العمر. تحتوي جميع مصابيح الصوديوم ذات الضغط العالي تقريبا على ما بين 10-50 ملغرام من الزئبق للمصباح. [1]
- **اضاءة بخار الزئبق:** وتعتبر من أقدم التقنيات في مصابيح التفريغ عالية الضغط. ينتج القوس ضوء ازرق والذي يجعل الالوان ضعيفة لذلك فان عظم مصابيح بخار الزئبق لها طلاء من الفسفور لتغير اللون وتحسينه بعض الشيء. تقدم مصابيح بخار الزئبق ضوء خفيف مما يجعلها اقل كفاءة من مصابيح التفريغ عالية الكثافة الأخرى. وهي تستخدم أساسا في التطبيقات الصناعية والاضاءة الخارجية بسبب تكلفتها المنخفضة والعمر الطويل ، تحتوي معظمها على ما بين 10-500 ملغرام من الزئبق للمصباح الواحد ولكن 40%من أنواعها تحتوي اكثر من 50لغرام من الزئبق ، %تحتوي على اكثر من 100ملغرام من الزئبق للمصباح. [1]

- **مصابيح الفلورسنت ذات الكاثود البارد:** تختلف عن انابيب الفلورسنت المعرفة ولكن قطرها أصغر. وتستخدم هذه المصابيح في خلة الشاشات البلورية السائلة (LLC) وعلى نطاق واسع الأجهزة الالكترونية ، بما في ذلك أجهزة الكمبيوتر والتلفزيونات ذات الشاشات المسطحة والكاميرات وكاميرات الفيديو واجهزة العرض الرقمة والالات تصوير المستندات واجهزة الفاكس كما انها تستخدم ك اضاءة خلفية في السيارات. وتعمل على جهد كهربي اعلى بكثير من مصابيح الفلورسنت التقليدية. فلا يوجد حاجه لتسخين الأقطاب الكهربائية. ويمكن تصنيعها بألوان مختلفة وذات درجات سطوع عالية كما انها طويلة العمر ، ومحتواها من الزئبق كمصابيح الفلورسنت الأخرى. [1]
- **مصابيح أضواء النيون:** هي عبارة عن مصابيح تفريغ غاز تحتوي عادة على غازات النيون والكربتون والارجون والغازات بضغط منخفض. ومثل مصباح الفلورسنت تحتوي هذه المصابيح في نهايتها على قطب معدني ، يؤين التيار الكهربائي المار من خلال الأقطاب غاز النيون وغيره من الغازات مما يسبب انبعاث الضوء المرئي. ويقوم النيون بأرسال ضوء احمر كما تبعث الغازات الأخرى ألوان أخرى. فبخار الارجون يبعث اللون الارجواني والهيليوم يعطي اللون البرتقالي والأبيض. ويعتمد اللون على نسب مزيج الغازات وغيرها من خصائص المصباح. وعادة ما يقوم الحرفيون بتصنيع أضواء النيون في ورش صغيرة وتستخدم على نطاق واسع في مجال الإعلانات والمحلات التجارية والديكور. ولا تحتوي أضواء النيون على الزئبق ولكن أضواء النيون الأخرى يمكن ان تحتوي على مايقارب50-600 ملغرام من الزئبق للمصباح.
- **مصابيح الزئبق ذات القوس القصير:** هي مصابيح كروية او مستطيلة من الكوارتز مع قطبين لا يبعد احداهما عن الاخر سوى بضعة ملمترات. يتم تعبتها ب الارجون وبخار الزئبق في ضغط منخفض. وتتراوح القوة الكهربائية بين اقل من 100 وات الى عدة كيلو وات قليلة. ويكون الضوء الناشئ مكث للغاية وتستخدم هذه المصابيح للتطبيقات الخاصة مثل أضواء البحث المتخصصة للمعدات الطبية والكيمياء الضوئية ولعلاج بالأشعة فوق البنفسجية والتحليل الطيفي. واحد أنواعه هو مصباح الزينون الزئبق ذو القوس القصير وهو مماثل لكنة يحتوي على خليط من بخار الزئبق والزينون وتحتوي هذه المصابيح عادة ما بين 100-1000 ملغرام من الزئبق للواحد. وتحتوي الكثير على اكثر من 1000 ملغرام من الزئبق للمصباح. [1]
- **مصباح الزئبق الشعرية:** وهي تعطي مصدرا مكثفا من الطاقة المشعة من الاشعة فوق البنفسجية وحتى الاشعة تحت الحمراء. ولا تحتاج الى فترة احماء في بداية تشغيلها او عند إعادة التشغيل وتصل الى السطوع الكامل خلال ثوان.

وتأتي مصابيح الزئبق الشعرية في مجموعة من اقواس متنوعة الطول والقوة الاشعاعية وأساليب التركيب. وتستخدم في صنع لوحات الدوائر المطبوعة وغيرها من التطبيقات الصناعية. كما انها تستخدم للعلاج بالأشعة فوق البنفسجية المستخدمة على نطاق واسع وشائعة الاستخدام في عمليات الحرارية وكذلك تستخدم في طباعة وتكرا أقراص CD|DVD والصناعات الطبية وتزيين الزجاجات والاكواب والطلاء. وتحتوي هذه المصابيح على ما بين 100-1000 ملغرام من الزئبق للمصباح. [1]

- **الزئبق في أجهزة القياس:** يتمدد الزئبق وينكمش مع التغيرات في درجة الحرارة والضغط مما جعل الزئبق مفيدا في الأجهزة الطبية والعلمية والصناعية لقياس درجة الحرارة والضغط. وتعتبر الترمومترات واجهزة قياس ضغط الدم المحتوية على الزئبق هي الأكثر شوعا فضلا عن أنواع أخرى من الترمومترات المستخدمة في المنازل والمختبرات والتطبيقات الصناعية والتجارية ويحتوي مقياس الحرارة "المحرار" على ما بين 0.5-54 غرام من الزئبق. ويحتوي جهاز قياس الدم على ما بين 50-140 غرام من الزئبق. ونظرا لتعرض أجهزة قياس ضغط الدم وبعض الأجهزة الأخرى المحتوية على الزئبق للهواء يتم فقدان الزئبق مع مرور الوقت بالتطاير. ونتيجة لذلك يجب ان يضاف الزئبق من حين لا خر في هذه الأجهزة. وعلى نحو متزايد فان المعايرة التي تستند عليها هذه الأجهزة الزئبقية تتم باستخدام أجهزة لا تحتوي على الزئبق مما يدل على دقة ومتانة الأجهزة الالكترونية التي لا تحتوي على الزئبق. [1]

أجهزة القياس الأخرى المحتوية على الزئبق:

- **الباروميتر:** يستخدم لقياس الضغط الجوي (يحتوي على ما بين 400-620 غرام من الزئبق).

- **المونوميتر:** يستخدم لقياس الاختلافات في ضغط الغاز (يحتوي على 30-75 غرام من الزئبق).

- **سايكروميتر:** يستخدم لقياس الرطوبة (يحتوي على 5-6 غرام من الزئبق).

- **الفلوميتر:** يستخدم لقياس تدفق الغاز والماء والهواء والبخار.

- **الهيدروميتر:** يستخدم لقياس الوزن النوعي للسوائل.

- **البيروميتر:** يستخدم لقياس درجة حرارة المواد شديدة السخونة (ويستخدم في مسابك المعادن). [1]

3.4.3 الزئبق في المبيدات الحشرية والمبيدات الحيوية:

تستخدم جميع مركبات الزئبق العضوية وغير العضوية في المبيدات الحشرية لعدد من التطبيقات. وقد استخدمن هذه المركبات في معالجة البذور ومكافحة الطحالب والمواد اللزجة التي تفرزها بعض أنواع الحلزونيات والفطريات في أبراج التبريد ومصانع المطاط والورق وكمواد مضافة الى الدهانات البحرية ومواد الطاء وحماية تقاوى البطاطس والتفاح وكذلك النسيج واغراض الغسيل وغيرها. [1]

قد تم حظر العديد من المبيدات الحشرية المحتوية على الزئبق وتقييدها بسبب سميتها وتلويثها للأغذية والاعلاف وسميتها للكائنات المائية. وأخطر حالات التسمم بالمبيدات ارتبطت باستخدام مركبات الزئبق لمعالجة البذور والتي استخدمت على نطاق واسع لحماية البذور من انتشار الفطريات فيها. [1]

كانت اول تركيبة تجارية سائلة تحتوي على الزئبق لمعالجة البذور هي مبيد panogen (جوانيدين ميثيل الزئبق) في السويد في عام 1938 واستخدم بشكل واسع في أواخر الاربعينيات من القرن الماضي. وفي وقت لاحق تم تصنيع تركيبة بودرة من أيثيل ميثيل الزئبق تحت اسم سيريزان (cereasan) و التي استخدمت على نطاق واسع في علاج الحبوب الصغيرة . وقد تم معالجة البذور باستخدام مركبات الزئبق العضوية وهي فعالة للغاية وغير مكلفة وتستخدمها العديد من محطات المعالجة دون أي تكلفة تذكر ، كما يستخدمها المزارعون لتطهير البذور. واستمر انتشار استخدم مبيدات الفطريات المحتوية على الزئبق حتى السبعينيات ، حتى تم وضع قيود على الاستخدام وذلك بعد عدة حوادث تسمم بشرية نتيجة تناول الحبوب المعالجة مباشرة بمركبات الزئبق او اكل لحوم الحيوانات التي تستهلك الحبوب المعالجة. وقد تم حظر مبيدات الفطريات التي تحتوي على الزئبق العضوية في كثير من الدول. [1]

قد وقعت حادثة تسمم شديدة بالمبيدات في عام 1971 في ميناء البصرة بالعراق أطلق عليها كارثة الحبوب المسممة بالبصرة. حيث وصلت شحنة من 90000 طن من الشعير الأمريكي والقمح المكسيكي للاستخدام كتقاوى للزراعة كانت قد تمت معالجتها بميثيل الزئبق لمنع التعفن. وكان من المفترض ان تذهب هذه الشحنة للمزارعين باستخدامها ك تقاوى للزراعة وكانت التحذيرات المطبوعة على العبوات توضح ذلك باللغتين الانجليزية والاسبانية ، حيث لم يستطع العاملون بالميناء فهم التحذيرات بهذه اللغات وقد تم بيع كميات كبيرة منها محليا على انها غذاء للاستهلاك الادمي ونتيجة ناول السكان هذه الحبوب توفي 10000 شخصا وأصيب حوالي

100000 شخصا بتلف واضرار بالمخ. وهناك عدة استخدامات للزئبق لازالت قائمة كمبيد ل للآفات او مبيدات حيوية تشمل ما يلي:

- **إضافة للدهانات:** تضاف أحيانا مركبات فينيل الزئبق وخلات الزئبق الى الطلاء كمضاد للفطريات لمنع التعفن. وقد تم حظرها في الولايات المتحدة ولكن ربما لاتزال تستخدم في مناطق أخرى. [1]
- **مصانع الورق والمطاط:** يضاف أحيانا خلات فينيل الزئبق الى اللب في عمليات صناعة الروق كمبيد للفطريات ، لان لب الورق دافئ وغني بالمواد المغذية، وتنمو عليها الفطريات والعفن ويمكن ان تنمو على اللب وتسد الماكينات مالم يتم مكافحتها وازالتها. وقد استخدمت كميات كبيرة من خلات فينيل الزئبق لهذا الغرض. كما يلوث ذلك مصرف المياه لمطحنة اللب وكذلك للمنتجات الورقية نفسها. كما تضاف خلات فينيل الزئبق الى مخازن اللب للشحن. وهناك معلومات قليلة حول استمرار استخدام هذه التطبيق.[1]
- **المضادات الحيوية الموضعية:** لاتزال بعض المضادات الحيوية الموضعية تستخدم الزئبق مثل المير كرو كروم وصبغة اليود وغيرها والمستخدمة لعلاج كلا من الانسان والحيوان لتضميد الجروح. هذه المضادات الحيوية لاتزال قيد الاستخدام وخاصة في المجالات البيطرية. [1]

4.4.3 الزئبق في المختبرات والمدارس:

يوجد الزئبق المعدني وكذلك مركبات الزئبق والأجهزة المحتوية على الزئبق في المدارس والمختبرات الفنية والمهنية. وهناك العديد من حوادث التسمم الخطيرة جراء التلوث بالزئبق في المدارس الثانوية. ففي عام 2006 وفي مدرسة سانت اندروز في الفلبين وجد بعض الطلاب 50 غرام من الزئبق المعدة لتجربة علمية وقاموا باللعب بها ونتيجة لذلك انتقل حوالي 24 طالبا تتراوح أعمارهم حول 13 عاما الى المستشفى نتيجة التسمم بالزئبق. وقد تم اغلاق المدرسة لعدة أشهر في حين ذهب خبراء محليون ودوليون لتنظيف وتطهير المباني. [1]

كما وقعت حادثة أخرى بارزة في عام 2009 في مدرسة اجوا فريا بولاية اريزونا بالولايات المتحدة. حيث استخدم المعلمون الزئبق للقيام بدرس الكثافة. وقد وجد اثنان من الطلاب زجاجة كبيرة من الزئبق على رف قريب من مكتبهم حيث قاموا بفتحها واللعب بها واخذوا بعض منه الى المنازل. وفي النهاية حدث تلوث الزئبق ليس فقط في المدرسة ولكن أيضا على حافلة المدرسة وفي عدد من المنازل ومقتنيات العديد من الطلاب. وتعرض عدة مئات من الطلبة والموظفين للزئبق وتكلف تنظيف الحي الموجودة به المدرسة 800000$ كما استقال مدير المدرسة. [1]

وهذه الأمثلة ليست الى قليل من امثلة التعرض للزئبق والشائعة للغاية. ولا توجد حاجة لقيام المدراس الثانوية بالتجارب التي تستخدم الزئبق. وينبغي حظر هذه الممارسة. واذ استخدم في المختبر او المدرسة او أي منشأة أخرى الزئبق سيكون هناك كميات متراكمة من الزئبق في الارضيات او بالوعات الاحواض وحتى بعد انتهاء الاستخدام وهو ما قد يكون سببا للقلق. [1]

5.4.3 الزئبق في مستحضرات التجميل:

بعض منتجات التجميل مثل الكريمات والصابون المستخدمة لتفتيح لون البشرة او إزالة البقع السوداء غالبا ما تحتوي على الزئبق في شكل كلوريد الزئبق او امونيا الزئبق ، هذه المركبات مسرطنة. اما مستحضرات التجميل التي لا تحتوي على الزئبق غالبا تحتوي على الهيدروكينون $C_6H_6O_2$ وهو شديد السمية. [1]

عموما فان زيادة وجود صبغة الميلانين في الجلد تزيده اسمرارا وتسبب مستحضرات التجميل التي تحتوي على مركبات الزئبق او الهيدروكينون تفتيح البشرة في البداية عن طريق منع انتاج صبغة الميلانين. وعلى المدى الطويل تسبب هذه المنتجات بقع في الجلد وقد يسبب طول فترة استخدامها زيادة اللون. وقد تم حظر مستحضرات التجميل المحتوية على الزئبق في العديد من الدول ولكنها غالبا ما تبقى موجودة بطريقة غير مشروعة وهي شائعة في العديد من دول اسيا وافريقيا. [1]

6.4.3 الزئبق في الادوية:

استخدم الاطباء في كثير من الأحيان مركبات الزئبق في الادوية.

- **الكالوميل:** استخدم الأطباء كلوريد الزئبقوز Hg_2Cl_2 او الكالوميل منذ القرن السادس عشر لعلاج الملاريا والحمى الصفراء. كما تم اعداد مستحضرات أطلق عليها الشوكولاته او حلوى الدودة للمرضى المصابين بالديدان الطفيلية. وخلال القرن التاسع عشر واوائل القرن العشرين استمر العديد من الأطباء في استخدام الكالوميل باعتبارها الدواء الشافي والمسهل والشافي للكبد. كما يقوم الإباء ب إعطاء مساحيق التسنين تحتوي على الكالوميل أطفالهم واستمر الأطباء في استخدام الكالوميل في الخمسينيات من القرن العشرين في الولايات المتحدة والمملكة المتحدة وأماكن أخرى لعاج تسنين الأطفال والامساك. ان التعرض للزئبق من تناول الكالوميل غالبا ما يسبب مرض شائع عند الأطفال يسمى مرض القرنفلي. وفي أواخر عام 1950 أصيب أكثر من 3% بمرض اكرودنيا الأطفال في عنابر المستشفيات في لندن بهذا المرض. وسجلت الإحصاءات الرسمية وفاة 585 طفلا من

مرض الاكرودنيا في الفترة من 1939-1948 في إنجلترا وويلز. ولم يتم رفع الكالوميل من الادوية في بريطانيا حتى عام 1958. [1]

- **الميركروكروم:** لايزال يباع في الصيدليات كمطهر في كثير من الدول ويتم وضعه على الخدوش والجروح لمنع العدوى. ويتم تسويق هذا المطهر تحت أسماء أخرى كثيرة مثل sodium , merbromine ,brocasept ,upper crome ,asceptichrome mercarescene ,cinfacromin, ويحتوي المنتج التجاري على 2% من مركبات الزئبق اميربرومين ($C_{20}H_9Br_2HgNa_2O_6$)مختلطة مع الماء او الكحول. [1]
- الثيومرسال: يطلق عليه هذا الاسم في أمريكا الشمالية وهو مركب يحتوي على الزئبق ويستخدم لمنع نمو البكتيريا والفطريات. وهناك أسماء أخرى لهذا المركب وهي ميرثيوليت ، ميركروثيوليت ، والصيغة الكيميائية له هي: sodium-methylmercuriothio ethyl mercurithiosalicylic acid اما الرمز الكيميائي هو $C_9H_9HgNaO_2S$.

ويستخدم الثيو مرسال على نطاق واسع في اللقاحات ويمكن ان يستخدم أيضا في بعض التطبيقات الطبية الأخرى مثل اختبارات الجلد وقطرات العين والانف وكمحلول متعدد الاستخدامات مثل المحاليل المستخدمة في حفظ العدسات اللاصقة وحبر الوشم. ويوجد الثيومرسال في نفايات المستشفيات والمختبرات الطبية والصناعات الدوائية مما يدعو للحاجة الى تنظيف البيئة منه. [1]

7.4.3 الزئبق في المنتجات الثقافية والمجوهرات:

يستخدم الزئبق على نطاقات واسعة في التطبيقات الثقافية والدينية. ففي الممارسات الهندوسية حيث يوجد الزئبق في "الباراد" وهي المادة التي تصنع منها الاثار الدينية. كما يستخدم الزئبق في طقوس عدة ديانات في أمريكا اللاتينية ومنطقة بحر الكاريبي وكما انها تستخدم في الادوية والمجوهرات وغيرها من العادات والتطبيقات الثقافية. [1]

وقد يحتفظ الناس في اواني او قدور بالزئبق لتنقية الهواء. وفي بعض الثقافات ينثرون الزئبق على ارضيات المنازل لحماية السكان ، والبعض يستخدم الزئبق مع المياه والممسحة ليطهر المنازل من الأرواح والاشباح. كما ان البعض يضع الزئبق في زيوت المصابيح والشموع ل ابعاد الأرواح الشريرة او لجلب الحظ او الحب او المال ،او لاستعجال اعمال السحر. كما يحتفظ بعض الناس بالزئبق في امبولات او في زجاجات او في أكياس يحملونها او يعلقونها في اعناقهم. [1]

ومادة الباراد parad تنتج من ملغمة الزئبق مع معدن أخرى ويستخدم في عمل الاثار المقدسة للعبادات في التقاليد الهندوسية. هي عادة ما تصنع من الفضة والزئبق ، ولكن الوقت الحاضر تصنع من القصدير والزئبق مع اثار من معادن أخرى. وفي احدى الدراسات وجد ان محتوى الباراد من الزئبق يصل الى 75% ويصنع من الباراد مختلف الاثار الدينية ، وتباع في أسواق الهند أنواع الخرز والسبح التي تلبس ك احزمة او ك قلادة في العنق وكذلك يصنع منها الاكواب والاواني التي يشرب فيها الحليب وكذلك التماثيل التي ترمز الى الالهة واشياء أخرى كثيرة. وفي الهند معابد كثيرة للألة "شيفا" بها كثير من التماثيل لهذا الالهة مصنوعة من مادة الباراد. [1]

قد استخدم الزئبق في الاعمال الفنية في الغرب وأشهرها " نافورة كالدر الزئبقية" في متحف خوان ميرو في برشلونة ب اسبانيا. فقد كلفت الحكومة الاسبانية الفنان الأمريكي " الكسندر كالدر" بتصميم وبناء هذه النافورة كذكرى لضحايا منجم "المادين" للزئبق في اسبانيا لعرضها في المعرض العالمي لعام 1937 وبدلا من استخدام الماء استخدم الزئبق. فكانت المضخات تضخ وتدير حوالي خمسة أطنان من الزئبق المعدني النقي. والنافورة مثبتة حول حاجز زجاجي لحماية رواد المتحف من ملامسة الزئبق او استنشاق ابخرته. [1]

5.3 مصادر الزئبق المقصودة:

الزئبق في التعدين والعمليات الصناعية: هناك ثلاث عمليات صناعية رئيسية يستخدم فيها الزئبق عن قصد وتنطلق منه كميات كبيرة في البيئة. وهي الورش الحرفية الصغيرة لتعدين الذهب ، واستخدام الزئبق كعامل مساعد في انتاج المواد الكيميائية ، وخلايا الزئبق بمصانع انتاج الكلور-القلوي. [1]

1.5.3 استخدام الزئبق في الورش الحرفية الصغيرة لتعدين الذهب:

تعتبر الورشات الحرفية لتعدين الذهب اعلى مصدر لانبعاث الزئبق في الهواء جنبا الى جنب مع احتراق الفحم. تشير التقديرات الى ان ما يقرب من 727 طن من الزئبق يتم اطلاقها كل عام في الهواء من الورش الحرفية الصغيرة لتعدين الذهب وهو ما يمثل أكثر من 35% من مجموع الانبعاثات البشرية المنشأ. يشتري عمال مناجم الذهب الزئبق ويستخدمونه ويتم بعد ذلك اطلاقة في البيئة خلال عملية استخراج الذهب. تعتبر الورشات الحرفية الصغيرة لتعدين الذهب مقارنة بجميع الاستخدامات المتعمدة للزئبق أكبر مصدر عالمي للتلوث بالزئبق بجميع الوسائط. وتتسبب هذه الممارسات أيضا في ضرر جسيم لعمال المناجم وعائلاتهم والجماعات المحيطة بالمناطق الساخنة وتؤثر سلبا في النظم البيئية المحلية والإقليمية. [1]

6.3 الاستخدامات الصناعية المقصودة: انتاج الكلور – القلوي واحادي كلوريد الفينيل:

1.6.3 استخدام الزئبق في انتاج الكلور-القلوي: مصانع الكلور –القلوي هي عمليات صناعية تستخدم التحليل الكهربائي ل انتاج غاز الكلور او مركبات الكلور الأخرى ، والقلوي (المعروف أيضا بالصودا الكاوية او هيدروكسيد الصوديوم) او في بعض الأحيان هيدروكسيد البوتاسيوم ، وغاز الهيدروجين. وبعض اقدم محطات الكلور-القلوي لا تزال تستخدم خلية الزئبق والتي تعتبر ملوثة جدا وتطلق كميات كبيرة من الزئبق الى البيئة. [1]

وهذه المصانع تستخدم خلايا الزئبق في عملية التحليل الكهربائي حيث تكون الكهرباء في شكل تيار مستمر والذي يمر بين الأقطاب الكهربائية التي تكون متصلة مع المياه المالحة. ويكون القطب الموجب للشحنة الكهربائية من الجرافيت او التيتانيوم ويسمى الأنود اما القطب السالب للشحنة الكهربائية او الكاثود فهو بحيرة كبيرة من الزئبق قد تزن عدة مئات من الاطنان. وعندما يتم تمرير التيار الكهربائي عبر الأقطاب الكهربائية يتكون غاز الكلور عند الانود ثم يتم تجميعه. كما يتكون الملغم من الصوديوم والزئبق عند الكاثود. ثم يحدث تفاعل بين الصوديوم المعدني في هذا الملغم والمياه لانتاج هيدروكسيد الصوديوم وغاز الهيدروجين وكلاهما يتم فصله وتعبئته للاستخدام. [1]

في حالة مصانع الكلور-القلوي ، فان الاستهلاك السنوي من الزئبق هو ببساطة كمية الزئبق التي تخسرها المصانع على مدار السنة. تفقد المصانع الكثير من الزئبق مباشرة الى الهواء لان العملية تولد حرارة ، ولان عملات الصيانة العادية تشمل فتح وغلق كل مكابح الخلية. وينطلق بعض الزئبق في النقل الى مدافن النفايات او مرافق التخلص الأخرى. وقد يصل بعض الزئبق الى المنتجات التي يتم انتاجها او قد يرتبط مع المواد المعدنية في المصنع. ولان عنصر الزئبق متطاير ان الكثير منه أيضا يصل الى المياه او الى التربة الملوثة او الى مقالب المخلفات او مرافق التخلص منها وقد يتطاير منها الى الهواء مره أخرى. [1]

التربة الملوثة بالزئبق من مصانع الكلور-القلوي: اختبر الباحثون عينات من التربة الملوثة بالزئبق مأخوذة من خلايا الزئبق بمصانع الكلور-القلوي في أوروبا. وكانت أحدها عينة من التربة المأخوذة بالحفر أسفل احدى الخلايا وتم تخزينها خارج المصنع لمدة ثلاث أعوام. وبعد التحليل وجد ان العينة ملوثة بالزئبق بتركيز 569 جزء في المليون. وعينة أخرى تم جمعها من الطبقة العليا من محيط خلايا الزئبق بأحد مصانع الكلور-القلوي كانت ملوثة بالزئبق بتركيز 295 جزء في المليون. ولاحظ القائمون بالدراسة ان الزئبق لدية درجة انجذاب عالية للمواد العضوية ويرتبط بقوة مع التربة العضوية. كما لاحظوا انه بالرغم من ارتباط الزئبق بالتربة العضوية الى انه يمكن انبعاثه من التربة الى الهواء الجوي وخصوصا خلال فترات ارتفاع درجات الحرارة. [1]

2.6.3 استخدام الزئبق ومركباته كعوامل حفز في انتاج الكيماويات:

استخدمت المحفزات المحتوية على الزئبق لسنوات عديدة في انتاج المواد الكيميائية الصناعية. ولاتزال تستخدم تجاريا على نطاق واسع في صناعة احادي كلوريد الفينيل. وكما اوضحنا من قبل ، فان السبب في مأساة مرض ميناماتا كان مصنع للمواد الكيميائية الذي كان يستخدم كبريتات الزئبق كعامل مساعد في انتاج الاستالدهيد في اليابان. ويبدو ان المواد المحفزة الزئبقية المستخدمة لم تعد تستخدم في الإنتاج الصناعي ل الاستالدهيد. [1]

وتاريخيا ، كانت تعتبر مركبات الزئبق العضوية العوامل المحفزة المختارة في مجال تصنيع المواد البلاستيكية من مادة البولي يوريثين ومواد الطلاء وفي العديد من الاستخدامات. وعندما كنت تستخدم المواد المحفزة المحتوية على الزئبق لهذا الغرض كانت مخلفات الزئبق تبقى في البولي يوريثين. مؤخرا ظهر بديل للمحفزات خال من الزئبق يستخدم ل انتاج البولي يوريثين ويعتمد على البزموث والتيتانيوم وغيرها من المواد لتستخدم كمواد حفز بدلا من الزئبق. مع ذلك لا توجد معلومات عن المناطق او الدول التي لازالت تستخدم محفزات الزئبق لتصنيع البولي يوريثين. هناك ايضا بعض المواد الكيميائية الأخرى المصنعة باستخدام المواد المحفزة المحتوية على الزئبق مثل خلات الفينيل، و 1- امينو انثراكيوم، ومن الممكن ان تكون هذه الاستخدامات وغيرها قد توقفت على المستوى العالمي ولكن يتعين التحقق من ذلك . [1]

قد استمر استخدام الزئبق تجاريا كعامل محفز وعلى نطاق واسع في صناعة احادي كلوريد الفينيل وكما يبدو ان هذا الاستخدام لازال ينمو. ويعتبر كلوريد الفينيل المادة الأساسية في صناعة البلاستيك (PVC) والمعروف أيضا ب اسم الفينيل. ويتم انتاج كلوريد الفينيل باستخدام الاستيلين كمادة خام. حيث يتم خلط الاستلين مع كلوريد الهيدروجين. ويمرر المخلوط من خلال كلوريد الزئبق (كعامل محفز) لانتاج كلوريد الفينيل. واستمرت الولايات المتحدة في تصنيع كلوريد الفينيل من الاستلين بمحفز كلوريد الزئبق حتى عام 2000. [1]

7.3 مصادر الزئبق غير المقصودة – الانبعاثات والاطلاقات:

تشمل مصاد الزئبق غي المقصودة عمليات الحرق والتنظيف وتكرير الوقود الحفري والتنقيب عن المعادن والتعدين وتنقية المعادن وكذلك استخدام المواد التي تحتوي على الزئبق في العمليات التي تستخدم درجات الحرارة العالية مثل انتاج الاسمنت وحرق النفايات. ووفقا لتقديرات برنامج الأمم المتحدة للبيئة فان الانبعاثات من هذه المصادر غبر المقصودة في الهواء تساهم بأكثر من 57% من اجمالي انبعاثات الزئبق في الهواء الجوي العالمي من جميع مصادر الأنشطة البشرية. [1]

وغالبا ما يشار الى المرافق التي تخلق هذا النوع من التلوث بالزئبق "بالمصدر النقطي" يعتبر حرق الفحم أكبر مساهم وحيد في هذا القطاع ب 85% من اجمالي الانبعاثات غير المقصودة ب اطلاقة ل 475 كن من الزئبق في الغلاف الجوي سنويا. وتشير التقديرات أيضا ان المواقع الملوثة تطلق ما يقارب 4% من اجمالي الانبعاثات بشرية المصدر من الزئبق في الهواء وهو ما يترجم بحوالي 82 ألف طن متري من الزئبق سنويا. [1]

4. تقنيات معالجة نفايات الزئبق:

هناك العديد من التقنيات المختلفة المقترحة لمعالجة نفايات الزئبق من اجل تقليل محتوى الزئبق. ذكرت معظمها في المبادئ التوجيهية القنية التي اعتمدها اتفاقية بازل. في حالة الزئبق فان الحذر واجب فيما يتعلق باي معالجة حرارية. يتبخر الزئبق بسهولة كبيرة وقد روجت بعض التكنولوجيات تحت أسماء أخرى انها ببساطة اشكال حرق النفايات. تمثل التقنيات الأكثر إشكالية في التحميص المختلف وتقنيات الامتزاز الحراري المباشر (حيث يتم تخين النفايات مباشرة). [2]

حتى في الحالات التي يتم فيها تطبيق بعض الأجهزة لالتقاط الزئبق فانه يجب الانتباه الى الكلور ومركبات الهالوجين الأخرى في النفايات التي ستشكل الديوكسين وغيرها من اطلاقات الملوثات العضوية الثابتة عند حرقها او تحميصها في أي شكل. يعتبر الامتزاز الحراري غير المباشر التقنية الوحيدة الامنة حيث لا يتم حرق النفايات مباشرة. بدلا ن ذلك يتم تسخين النفايات الملوثة بشكل غير مباشر ويتم فصل الزئبق والتقاطه. [2]

1.4 الزئبق في التربة والمياه:

بمجرد حدوث تلوث التربة او المياه بالزئبق فان جميع الخيارات المتاحة للتنظيف والمعالجة عالية التكاليف وغير مرضية تماما. وفي بعض الحالات تستخدم أساليب لتنظيف التربة والمياه الملوثة بتحويل الزئبق من وسط الى اخر. فعلى سبيل المثال بعض التقيات تشجع تطاير الزئبق من التربة والمياه الى الهواء. ففي عام 2007 أصدرت وكالة حماية البيئة الامريكية تقريرا بعنوان " تقنيات معالجة الزئبق في التربة والنفايات والمياه" والتي تصف بعض هذه الخيارات المتاحة. [2]

تقنيات معالجة التربة والنفايات:

التقنية	الوصف

(SIS) التصليب والتثبيت	يربط فيزيائيا او يطوق الملوثات في كتلة ثابتة ويقلل كيميائيا من خطورة النفايات عن طريق تحويل الملوثات الى صور اقل ذوبانا او حركة او سمية.
غسيل التربة/ الاستخلاص بالحمض	يستخدم القاعدة التي تقول ان بعض الملوثات تفضل الامتزاز او الامتصاص على الجزء الناعم من حبيبات التربة. ويتم تعليق التربة في محلول غسيل ويتم فصل الحبيبات الدقيقة من المزيج ، مما يؤدي الى خفض تركيز الملوثات في التربة المتبقية. ويستخدم الاستخلاص بالحمض مثل حمض الهيدروكلوريك او حمض الكبريتيك.
التبخير الحراري/ الرد بالتكثيف	تستخدم الحرارة تحت ضغط منخفض لتبخر الزئبق من الوسط الملوث تليها تحويل ابخرة الزئبق الى الزئبق السائل بالتكثيف. وقد تتطلب الغازات المنبعثة مزيد من العلاج من خلال أجهزة إضافية لمكافحة تلوث الهواء مثل وحدات الكربون.
التزجيج *Vitrification*	المعالجة بدرجة الحرارة المرتفعة تقلل من حركة المعادن من خلال ادماجها كيميائيا بسبيكة بشكل كتلة زجاجية دائمة لتكون مقاومة للارتشاح. هذه العملية تؤدي أيضا الى تطاير الملوثات وبالتالي تقليل تركيزها في التربة والنفايات.

تقنيات معالجة المياه:

التقنية	الوصف
الترسيب/الترسيب المرافق	(ا)تستخدم الإضافات الكيميائية لتحويل الملوثات الذائبة الى مواد صلبة غير قابلة للذوبان. او(ب) تشكيل مواد صلبة غير قابلة للذوبان حيث يتم امتزاز الملوثات عليها. وتتم إزالة المواد الصلبة غير القابلة للذوبان من الحالة السائلة بالترشيح والترويق.

الامتزاز(الادمصاص)	تمتز المركزات السائلة في سطح مواد الامتزاز وبالتالي يقل تركيزها في الطور السائل. يتم تعبئة مادة الامتزاز في عمود. حيث تمتز الملوثات كمياه ملوثة تمرر خلال العمود.
الترشيح الغشائي	يفصل الملوثات عن الماء عن طريق تمرير الماء من خلال غشاء شبة نفاذ أي غشاء يسمح لبعض المكونات بالمرور بينما يمنع البقية.
المعالجة البيولوجية	ينطوي على استخدام الكائنات الدقيقة التي تعمل مباشرة على أنواع الملوثات او تهيئة الظروف المحيطة التي تسبب ارتشاح التلوث من التربة او ترسيبه /ترسيب مبدئ في المياه.

2.4 تقنيات معالجة التربة والنفايات:

1.2.4 التصليب والتثبيت ((بما في ذلك الملغمة)):

وصف التكنولوجيا والمبادئ:

هي عملية تم استخدامها على نطاق واسع لعلاج التربة والنفايات الملوثة بالزئبق. وقد أجريت العديد من الدراسات التجريبية على نطاق واسع لتحديد المواد المساعدة على التماسك والكواشف التي هي أكثر فاعلية من التقليدية المستعملة القابلة للتطبيق مثل الاسمنت. [2]

التصليب\ التثبيت تتضمن ربط فيزيائي او تتطويق وحصر الملوثات بداخل الكتلة المستقرة (التصليب) او حث التفاعلات الكيميائية بين عامل الثبيت والملوثات لخفض تحركها (التثبيت). التصليب يستخدم لتغليف او امتصاص المخلفات لتشكيل المواد الصلبة ، عندما يكون هناك سوائل حرة غير عنصر الزئبق موجودة في المخلفات. [2]

المخلفات يمكن ان تجمع (تغلف) بطريقتين هما:

1- الكبسله الجزئية: هي عملية خلط النفايات مع مواد التغطية قبل حصول التصليب.
2- الكبسله الكلية: تشير الى عمليات صب المواد المشتركة فوق وحول كتلة النفايات وبالتالي فانها تصبح في كتلة صلبة. [2]

وتشمل عمليات التثبيت خلط التربة او النفايات مع مادة تساعد على التماسك مثل اسمنت بورتلاند ، اسمنت كبريت البوليمر ، مواد تعمل التماسك(كبريتيد ، فوسفات) ، اسمنت غبار الكلنكر ، راتنجات البولي استر ، او مركبات البولي سيلكون لتكوين حالة لزجة او شبة سائلة ،

جيلاتينية. والتي تسمح بالمعالجة بصورة صلبة. لعمليات التصليب \ والتثبيت التي تحتوي على راتنج البولي استر ، الراتنج مع المخلفات يخلطان بمعدل 5-10 دقائق حتى يتم تشكيل خليط متجانس. ثم يتم إضافة حافز الى هذا الخليط لبدء تفاعل البلمرة ويستمر الخلط بمعدل عالي خلال 2-5 دقائق أخرى حتى ارتفع في درجة الحرارة يشير الى بداية العملية. هذا الخليط من النفايات و الراتنج يسمح له بالتبريد الى ان يصبح قاسيا صلبا. [2]

قد حددت وكالة حماية البيئة الامريكية الملغمة ك أفضل تكنولوجيا مثبتة لمعالجة عنصر الزئبق السائل مع المواد المشعة. الملغمة: هي اذابة وحل الزئبق في المعادن الأخرى مثل النحاس ، النيكل ، الزنك ، القصدير مما يؤدي الى منتج صلب غير متطاير. هي تقنية فرعية من تقنيات التصليب. وأنها لا تنطوي على رد فعل كيميائي. عمليتان رئيسيتين تستخدم في عمليات ملغمة الزئبق الموجود في النفايات ، استبدال مائي وغير مائي. تشكل العملية المائية خلط قاعدة معدنية مقسمة ومجزئة الى بودرة ناعمة من المعدن مثل الزنك او النحاس الى مياه المخلفات المحتوية على املاح الزئبق الذائبة ليتحول الى خليط صلب من المعدن والزئبق عادة يطلق عليه ملغم. [2]

تشمل العملية الغير مائية خلط مساحيق ناعمة جدا من المعدن الى النفايات السائلة المحتوية على الزئبق، لتشكيل ملغم صلب. عملية الاستبدال المائي يمكن تطبيقها لكلا من املاح الزئبق والزئبق السائل. في حين العملية الغير مائية تطبق فقط على الزئبق السائل فقط. ومع ذلك فان الزئبق الناتج قابل للتطاير والتحلل. ولذلك يتم استخدام الملغمة عادة مع أي من تقنيات حصر الغازات. وقد تشمل عمليات التصليب\ التثبيت أيضا إضافة عوامل تنظيم للرقم الهيدروجيني pH، فوسفات او عوامل كبريتية للحد من الاعدادات او تقليل الوقت، زيادة قوة الضغط او تقليل مساحة الملوثات. [2]

وصف التقنية: S\S تقلل من تنقل المواد الخطرة والملوثات في البيئة من خلال كلا من العمليات الفيزيائية والكيميائية. العمليات الفيزيائية: خلط او حصر الملوثات بداخل كتلة عامل التثبيت. والكيميائية: تقلل جهد المواد الملوثة في المخلفات بواسطة تحويلها الى مواد اقل ذائبية ، حركة ، او اقل سمية. الملغمة: تستخدم باستمرار للزئبق المعدني المتحرك عن طريق حل الزئبق في معدن اخر لتشكيل سبائك شبة صلبة تعرف بالملغم. هذه العملية هي تثبيت فيزيائي وغالبا ما تكون جنبا الى جنب مع عمليات التغليف او عمليات حصر انبعاثات الزئبق من الملغم. [2]

الصور التي يتم معالجتها بهذه التقنية:

- التربة
- الوحل

- المواد الصلبة
- المخلفات السائلة
- المخلفات الصناعية
- الزئبق العنصري السائل

الكواشف وعوامل الربط المستخدمة في عمليات التصليب\ التثبيت للزئبق:

- الاسمنت
- بولي سلفيد الكالسيوم
- سيراميك الفوسفات المرتبط كيميائيا
- الفوسفات
- راتنجات البولي استر
- خرز البوليمر
- مركبات البولي سليكس (هيدريد السلكون ، هيدروكسيد السيلكون)
- عوامل ضبط pH
- داي ثايو كربمات الصوديوم
- ميتا سيلكات الصوديوم
- سلفيد الصوديوم

الكواشف وعوامل الربط المستخدمة في ملغمة الزئبق:

- النحاس
- القصدير
- النيكل
- الزنك

التطبيق ، المزايا والقيود:

عمليات التصليب\التثبيت تجعل الزئبق أكثر ثبات واقل قابلية للقياس. ومع ذلك ، التصليب\التثبيت لا تزيل كافة محتوى الزئبق الموجود في النفايات. بدلا من ذلك تقلل من قابلية القياس للزئبق. الناتج العائد لايزال يتطلب التخلص في مكب الأرض. التصليب\ التثبيت في كثير من الأحيان تزيد من حجم المواد الملوثة. [2]

التطبيق للتصليب\التثبيت تعتمد على تنقل الزئبق ، والتي تعتمد على حالة الاكسدة، ودرجة حموضة pH لبيئة التخلص من النفايات، ومركبات الزئبق الخاصة الموجودة في المخلفات. عادة ما يقاس هذا التنقل للزئبق عن طريق اختبار قابلية الزئبق تحت ظروف حامضية. عادة قابلية

الزئبق تزيد مع انخفاض درجة الحموضة ، لذلك قد تزيد البيئات الحامضية من تنقل الزئبق في النفايات المستقرة. [2]

تشير بعض الدراسات أيضا الى مركبات قابلة للذوبان من الزئبق ، مثل كبريتات الزئبقوز ، وكبريتات الزئبقيك، قد تشكل في درجات الحموضة العالية. هذا السلوك المعقد من الزئبق في مختلف بيئات التخلص يجعلها ملوثا صعبا للعلاج. بعض عمليات التصليب\التثبيت تشمل معالجة إضافية للمخلفات مع العوامل مثل كبريتيد الصوديوم لتحويل الزئبق الى صورة اقل ذوبانية مثل (كبريتيد الزئبقيك) بعد عمليات التثبيت. [2]

عوامل تؤثر على كفاءة عمليات التصليب\التثبيت:

العوامل الرئيسية:

1- درجة الحموضة pH وجهد الاكسدة والاختزال: يمكن ان تؤثر الحموضة والخواص المؤكسدة والمختزلة للمخلفات وبيئة تصريف المخلفات على قابلية المواد للمعالجة بسبب ان هذه العوامل تؤثر على ذوبانية الزئبق.

2- خصائص النفايات: قد تتفاعل المركبات غير الزئبق الموجودة في النفايات مع الكواشف الكيميائية المستخدمة في عمليات التصليب\التثبيت ، مما يؤثر على أداء العملية . على سبيل المثال ، التركيزات العالية للكلوريد في النفايات قد تجعل الفوسفات المضافة غير فعالة في تثبيت الزئبق. قد يكون تثبيت النفايات الجافة اسهل واقل تكلفة عند مقارنتها مع عمليات التصليب\ التثبيت من النفايات السائلة.

3- توزيع حجم الجسيمات: يمكن ان تغلف جزيئات النفايات بمواد ذات جسيمات دقيقة وتضعف الرابطة بين النفايات وعوامل الربط. التجمع الكبير في المخلفات يسبب تأثير على عملية تشغيل الخلاط.

4- الخلط: الخلط الشامل ضروري لضمان ان جسيمات النفايات قد غلفت بعوامل الربط.

5- نوع عوامل الربط والكواشف: تعتمد فعالية عمليات التصليب\ التثبيت جزئيا على استخدام النوع المناسب من عوامل الربط والكواشف. استخدام عوامل الربط الخاصة او الكواشف ربما يكون اعلى ثمنا من عوامل الربط الغير خاصة.

6- محتوى الرطوبة: بالنسبة لعوامل الربط لتكون فعالة ، تحتاج النفايات التي سيتم تثبيتها لمحتوى رطوبة محددة. لذلك قد تحتاج النفايات الى معالجة إضافية ل ازاحة الرطوبة.

7- مقياس المعدات: التطبيق في عمليات التصليب\ التثبيت على نطاق واسع قد يقلل من التكاليف بالمقارنة مع التطبيق على نطاق صغير. [2]

عوامل خاصة لعمليات التصليب\ التثبيت للزئبق:

1- حالة الاكسدة: قد تكون مركبات الزئبق الخاصة او حالة التأكسد للزئبق لها تأثير على قابلية المواد المعالجة بسبب ان هذا العامل يؤثر على ذوبانية الزئبق. وبالإضافة الى ذلك ، فان وجود اكثر من واحد من الزئبق قد تعقد عملية المعالجة.

2- كمية الزئبق في النفايات: قد يؤدي التركيز العالي من الزئبق في النفايات الى تركيز اعلى من الزئبق المسترجع. [2]

2.2.4 غسيل التربة\ الاستخلاص بالحمض:

وصف التكنولوجيا والمبادئ:

غسيل التربة: هي عملية مائية تستخدم مجموعة من الفصل الفيزيائي (فصل بالحجم) وفصل كيميائي في المحلول المائي لتقليل الملوثات الموجودة في التربة. وتستند هذه العملية على مفهوم ان معظم الملوثات تميل الى الارتباط مع جزيئات التربة الصغيرة (الطين والوحل) بدلا من الجسيمات الكبيرة (الرمل والحصى) ويمكن استخدام الأساليب الفيزيائية لفصل الجسيمات الكبيرة الغير ملوثة نسبيا من الجزيئات الصغيرة الدقيقة بسبب ان الجزيئات الصغيرة سهلة الفصل بواسطة طرق فيزيائية سهلة وبسيطة. وبالتالي فان هذه العملية تركز الملوثات المرتبطة مع الجزيئات الدقيقة لمزيد من المعالجة. [2]

يتم الترشيح والغربلة أولا لإزالة الجسيمات الكبيرة والغير متجانسة. ثم يتم خلط التربة مع محلول الغسيل من المياه او المياه المضاف اليها مواد كيميائية مثل عوامل الربط ، عوامل مخلبية للمساعدة في إزالة المركبات العضوية والمعادن الثقيلة. يتم فصل الجسيمات بالحجم (فصل بالجاذبية) اعتمادا على نوع الملوثات في التربة ، وحجم الجسيمات ، وتركيز الملوثات الموجودة فيه. وعادة ما تتطلب الجزيئات الصغيرة الملوثة (الطين والوحل) معالجة إضافية بسبب عملية غسيل التربة تزيل وتركز الملوثات ولكنها لا تدمرها. مياه الغسيل الناتجة من هذه العملية تعالج ليتم استخدامها مره أخرى او يتم التخلص منها. كما ان الأساليب المستخدمة عادة لعلاج المياه العادمة تشمل التبادل الايوني والاستخلاص بالمذيب. [2]

يتم فحص المواد العادمة ثم بعد ذلك يأتي المعالجة الثانوية باستخدام مياه عالية الضغط والتي تمتلك مساحة سطحية قابلة للتحلل ، في هذه الخطوة الجسيمات الصلبة تنفصل فيزيائيا من بعضها البعض. والمواد العضو معدنية الناتجة تتكسر. بعد عملية المعالجة الثانوية ، خطوة التهوية يتم ادخال الهواء الى غرفة المواد الملوثة ، وترد المواد العضوية العائمة الناتجة والملوثات العضوية

الحرة من الجزء العلوي من الغرفة. وتستخدم خطوة غسيل ثانية قوة تأثير التصادم لنزع الملوثات الممتصة والمعقدات العضوية في الطبقة الخارجية من جسيمات التربة. ثم يتم علاج المواد الصلبة والعضوية في وحدات الاكسدة والتجفيف لتدمير المكونات العضوية. وتشمل الاكسدة المستخدمة على H_2O_2 ، $NaHCO_3$. ثم خطوة فصل السائل عن الصلب يتم فصلها ميكانيكيا لإزالة الجسيمات المعالجة من الطور السائل. لتنتج ناتج يحتوي على رمل نقل ، و وحل+ طين. استخدمت هذه الطريقة في تطبيق تجريبي لمعالجة الرواسب الملوثة في نيويورك في ميناء جيرسي. [2]

الاستخلاص ب الاحماض: هي تقنية تستخدم مواد استخلاص مثل حمض الهيدروكلوريك ، حمض الكبريتيك لاستخلاص الملوثات من التربة بواسطة اذابتها في الحمض. يتم فحص المواد الملوثة لأول مرة لإزالة المواد الصلبة الخشنة. ثم يتم ادخال الحمض الى وحدة الاستخلاص. ويتم تحديد خصائص المواد المعالجة ، ونوع الملوث ، وتركيز الملوث ووقت الإقامة في وحدة الاستخلاص والتي عادة ما تختلف بين 4-10 دقائق. يتم فصل الطور السائل عن الطور الصلب باستخدام الهيدروكوينس ، ويتم نقل المواد الصلبة الى نظام شطف. حيث يتم شطفها بالماء لإزالة اثار الحمض الموجود فيها. ثم بعدها يتم تنشيطها وخلطها مع الجير لمعادلة أي حموضة متبقية. المستخلص الحمضي ومياه الشطف تخلط مع عوامل ترسيب متاحة تجاريا مثل هيدروكسيد الصوديوم ، الجير او أي مواد تعمل على الترسيب ، والتي تزيل المعادن الثقيلة. وقد تتطلب المواد الصلبة المرتبطة بها معالجة إضافية او قد يتم التخلص منها في مكب النفايات اذ كان تركيز الزئبق اقل من 0.025 مليجرام\لتر. [2]

وصف التقنية:

غسيل التربة: هي تكنولوجيا خارجية التي تستفيد من سلوك بعض الملوثات التي تفضل الامتزاز على الأجزاء الصغيرة. يتم تعلق التربة الملوثة في سائل الغسيل وفصل الأجزاء الصغيرة من المحلول المعلق ، وبالتالي تقليل من تركيز الملوثات في التربة المتبقية. وتعالج المياه الملوثة الناتجة من غسيل التربة بواسطة تكنولوجيا مناسبة لها.

الاستخلاص بالاحماض: هي تكنولوجيا خارجية تستخدم عوامل استخلاص كيميائية مثل حمض الهيدروكلوريك او حمض الكبريتيك لاستخلاص الملوثات من التربة بواسطة اذابته الملوثات في الحمض. يتم استعادة الملوثات المعدنية من شقها الحامضي واسطة استخدام تقنيات مثل التحليل الكهربائي. [2]

الأنواع المعالجة بهذه التكنولوجيا:

- التربة
- الرواسب

عوامل تستخدم في غسيل التربة والاستخلاص بالحمض:

- عوامل ترسيب مخلبية
- عوامل ترسيب
- عوامل سطحية
- احماض مثل حمض الهيدروكلوريك – او حمض الكبريتيك
- هيدروكسيد الصوديو

التطبيق ، المزايا والقيود:

غسيل التربة يكون مناسب للاستخدام على التربة الملوثة بمركبات عضوية شبه متطايرة وبعض المتطايرة وقد تم استخدام غسيل التربة لمعالجة التربة الملوثة بالمعادن الثقيلة بما فيها الزئبق وتستخدم كذلك لاستعادة المعادن. هذه التقنية هي مناسبة لمعالجة التربة الملوثة التي تتألف في المقام الأول من الجسيمات مثل الرمل والحصى بدلا من الجسيمات الدقيقة مثل الطين والوحل. كما انها الأنسب لعلاج الملوثات التي تفضل الامتزاز على السطوح الصغيرة. [2]

ميزة غسيل التربة هو انه يمكن استخدامها للحد من حجم المواد التي سوف تتطلب للمزيد من المعالجة ، والتي يحتمل ان تقلل من تكلفة تنظيف والتخلص من المواد. قد لا تكون غسيل التربة فعالة من حيث التكلفة لكميات صغيرة من المواد الملوثة. وعادة ما يتم تنفيذ غسيل التربة في موقع التلوث ، وتجنب المخاطر المرتبطة بأرسال التربة الملوثة الى مرفق المعالجة. غسيل التربة فعال على خليط متجانس (من الملوثات). ويمكن ان يكون التطبيق والفعالية محدودة لخليط النفايات المعقد (مثل المعادن المخلوطة مع المركبات العضوية) التي تجعل من الصعب تحديد سائل غسيل مناسب. التربة المحتوية على مواد دباليه عالية تحتاج الى عملات معالجة إضافية لمنع التداخل مع الملوث ال ممتز. قد تكون هذه العملية صعبة في معالجة التربة مع ارتفاع (أكبر من 40%) وحل وأجزاء من الطين. [2]

الاستخلاص بالحماض هو مناسب للاستخدام على الرواسب والحماة والنفايات الصلبة الملوثة بالمعادن الثقيلة منها الزئبق والميزة الرئيسة لهذه الطريقة هي عندما يكون هناك ملوثات خطرة تفصل وبالتالي الحد من حجم النفايات الخطرة التي يتعين التعامل معها. قد تكون فعالية الاستخلاص بالحمض محدودا في التربة مع محتوى عالي من الطين ، والتي تقلل من كفاءة الاستخلاص وتتطلب وقتا أطول. ويجب الحذر من استخدام هذه الطريقة لما تحتوي من انبعاثات (مثل الاحماض المركزة) او تأكل بسبب الاحماض القوية. تطاير عوامل الاستخلاص ومواد

المعالجة قد يتم التحكم فها اذ كانت المواد الكيميائية تضاف الى النظام تحت ظروف مغلقة وبشكل صحيح. [2]

العوامل المؤثرة على كفاءة تقنية غسيل التربة\الاستخلاص بالحمض:

1- تجانس التربة: التربة التي تختلف على واسع وكثيرا في الخصائص مثل نوع التربة ، ونوع الملوث والتركيز ،وعندما يكون الخلط من اجل التجانس غير ممكن قد لا تكون مناسبة لغسيل التربة.

2- نوع التربة والاختلاف في حجم الجسيمات: التكلفة العالية لمعالجة المتبقي قد تتطلب التخلص من التربة مع نسبة عالية من الجسميات الصغيرة من التربة التي تحتوي على طين بكمية كبيرة ، سعة المبادل الايوني او المواد دباليه تميل الى التداخل مع الملوثات ال ممتز والحد من فعالية هذه العملية. التربة الغنية بالكربون تحيد عن الاستخلاص ب الاحماض وتتداخل مع عملية الاستخلاص.

3- اجمالي الكربون العضوي: يشكل الكربون العضوي الكلي تأثير امتزاز الملوثات من المواد الملوثة وبالتالي كفاءة عملية الغسيل تقل.

4- الملوثات المتعددة: المعقدات ، المركبات الملوثة الغير متجانسة يصعب ان يحدد سائل استخلاص بسيط ، مما يتطلب عمليات غسيل متعددة ، ومتسلسله لإزالة الملوثات.

5- الرقم الهيدروجيني pH: يؤثر على عملية غسيل التربة منذ الاستخلاص الملوثات من المواد الملوثة عند نطاقات من الرقم الهيدروجيني المحددة على أساس ذوبان الملوثات في درجة حموضة معينة.

6- مستوى الرطوبة: محتوى الرطوبة في التربة قد يجعل من الصعب التعامل معها. يمكن التحكم في محتوى الرطوبة من خلال تغطية مكان الحفر والتخزين ومناطق المعالجة للحد من الرطوبة في التربة.

7- درجة الحرارة: درجة الحرارة الباردة يمكن ان تجمد سائل الغسيل ويمكن ان تؤثر أيضا على معدلات الالتقاط. [2]

3.4 تقنيات معالجة المياه:

1.3.4 الترسيب\الترسيب المرافق:

وصف التقنية والمبادئ:

تعتبر تكنولوجيات الترسيب\الترسيب المرافق اذا كانت تنطوي على الخطوات التالية:

- خلط المواد الكيميائية المعالجة الى المياه
- تشكيل خليط صلب بواسطة عمليات الترسيب \الترسيب المرافق او مزيج من هذه العملات
- فصل الخليط الصلب من المياه

ويتضمن الترسيب المرافق عادة تعديل في الرقم الهيدروجيني واضافة عوامل الترسيب او التخثير لتحويل المعادن القابلة للذوبان والملوثات الغير ذائبة والاملاح الغير عضوية. وتشمل إزالة الزئبق عادة تغير في درجة الحموضة من المياه التي تعالج لان إزالة الزيادة في الرقم الهيدروجيني حيث تكون الأنواع المحتوية اقل قابلية للذوبان. حيث ان مدى الرقم الهيدروجيني الأمثل لعمليات الترسيب\ الترسيب المرافق يعتمد على النفايات التي يتم معالجتها وعملية المعالجة المحددة. يتم إزالة الواد الصلبة المترسبة عادة من خلال التنقية او الترشيح. [2]

وكانت طريقة الترسيب الأكثر شيوعا لإزالة الزئبق الغير عضوي من مياه الصرف الصحي هي عملية الترسيب الكبريتيد. في هذه العملية ، مدى الرقم الهيدروجيني المعدل هو بين 6-9، ويتم إضافة عامل الترسيب الكبريتيد مثل Na_2S كبريتيد الصوديوم تضاف الى تيارات المياه العادمة. يحتاج عامل الترسيب الكبريتيد الى الزئبق المذاب ليتم تحويلة الى صورة HgS كبريتيد الزئبق الغير ذائبه نسبيا. عمليات الترسيب المرافق لزئبق تستخدم مشتقات اللجينين لتكوين مادة غروية من الزئبق و اللجينين. بعد ذلك يمكن إزالة المواد المترسبة بواسطة عامل الجاذبية في جهاز المعقم. ويمكن تعزيز هذه العملية من خلال إضافة عوامل تجلط كيميائية او عامل التسوية مثل $FeCl_3$ ثم بعد ذلك عملية التلبيد والتخثير. [2]

وصف التقنية: عمليات الترسيب تستخدم كيمياويات لتحويل الملوثات الذائبة الى صلبة غير قابلة للذوبان. في عملية الترسيب المرافق قد تكون الملوثات الهدف بشكل غير ذائب او معلق او بشكل غروي. لا يتم ترسيب الملوثات الذائبة ولكنها تمتز على أصناف أخرى يتم ترسيبها. الملوثات الغروية والمعلقة تكون محاطة بأصناف مترسبة أخرى او تزال بواسطة عمليات التلبيد او التخثير. [2]

الأصناف المعالجة بهذه التقنية:

- المياه الجوفية
- مياه المجاري

كيماويات تستخدم للترسيب\الترسيب المرافق للزئبق:

- املاح الحديد مثل $FeCl_3$ –$Fe(OH)_3$ –$Fe_2(SO_4)$
- الشب
- عوامل تعديل درجة الحموضة
- الجير الملين ، الحجر الجيري و$Ca(OH)_2$
- كبريتيد
- مشتقات اللجينين

التطبيق ،المزايا والقيود:

الترسيب \الترسيب المرافق هي تكنولوجيا معالجة خارج النطاق المصمم للعمل مع الاضافات الكيميائية الروتينية وازالة الوحل. يتولد هذا الوحل المتبقي ، وهو ما يتطلب إزالة المياه (تجفيف) والتخلص لاحقا. ومكن ان يكون بعض الوحل المحتوي على الزئبق الناتج من الترسيب \الترسيب المرافق خطرا ويتطلب معالجة إضافية مثل التصليب\التثبيت للتخلص منه كنفايات صلبة او يمكن ان يتطلب التخلص كنفايات خطرة. [2]

الاستخدام الزائد لعامل الترسيب الكبريتيد الكيميائي يمكن ان يكون أنواع ذائبة من HgS. الزئبق يمكن ان يذوب مرة أخرى بصورة وحل الكبريتيد تحت الظروف الموجودة في مقالب النفايات ، والتي يمكن ان تؤدي الى تلويث الزئبق للمكان وتلويث محتمل للمياه الجوفية. قد تتطلب الدفقات (نفايات سائلة) من ترسيب الزئبق أيضا المزيد من المعالجة ، مثل تعديل الرقم الهيدروجيني ، قبل التفريغ او إعادة استخدمها. الترسيب بواسطة الكبريتيد قد تولد كبريتيتي في النفايات. قد تكون هناك حاجة لإزالة كبريتيتي المتبقي قبل التفريغ. [2]

العوامل المؤثرة على كفاءة الترسيب\الترسيب المرافق:

1- الرقم الهيدروجيني: بصفة عامة ، يتم رفع الرقم الهيدروجيني عند إزالة الزئبق حيث تكون الأصناف المترسبة اقل قابلية للذوبان. يعتمد مدى الرقم الهيدروجيني لعملية الترسيب\الترسيب المرافق على النفايات المعالجة وعملية المعالجة المحددة. عمليات الترسيب الأكثر فعالية لترسيب الزئبق هي عملية ترسيب الكبريتيد التي تحدث في مدى

هيدروجيني 7-9. وعملية الترسيب الأكثر فعالية في عملية الترسيب بالهيدروكسيد التي تحدث في مدى 7-11.

2- وجود مركبات أخرى: قد يؤثر وجود معادن او ملوثات أخرى على فعالية الترسيب المرافق.

3- الجرعة الكيميائية: تزيد التكلفة عموما مع زيادة الأصناف الكيميائية. واضافة كميات كبيرة من المواد الكيميائية عادة ما تكون أكبر تكلفة مالية من الوحل التي يتطلب معالجة إضافية او تصريفها. الاستخدام الزائد لعامل الترسيب الكبريتيد يمكن ان يكون أصناف كبريتيدية من الزئبق الذائب.

4- التخلص من الوحل (الحماة): يمكن اعتبار الوحل الذي ينتج من عملية الترسيب\الترسيب المرافق من النفايات الخطرة وتتطلب معالجة إضافية قبل التخلص من النفايات الصلبة او التخلص منها كنفايات خطرة.

5- الهدف من المعالجة: لبعض التطبيقات ، خطوة ترسيب واحدة او استخدام عملية ترسيب فقط قد لا تحقق الهدف من المعالجة. قد تكون هناك حاجة الى خطوات ترسيب متعددة او استخدام تقنيات إضافية لتلبية الهدف من المعالجة الصارمة او معايير او إرشادات التخلص منها. [2]

2.3.4 المعالجة بالامتزاز:

وصف التقنية ، والمبادئ:

يصف هذا الجزء من عمليات إزالة الزئبق من خلال تمرير المياه على طور ثابت للمعالجة. بعض هذه العمليات الموصوفة في هذا الجزء تعتمد على درجة امتزاز الملوثات ، عمليات الترسيب\الترسيب المرافق ، عوامل تعديل الرقم الهيدروجيني ، او عملية الفلترة. يتم استخدام الامتزاز في هذه العمليات اما كألية الازاحة الأولية او كخطوة تصفية لإزالة التلوث المتبقي الذي لم يتم ازالته في خطوات المعالجة الأساسية. وتشمل جميع تطبيقات المعالجة المحددة الامتزاز كجزء من قطار المعالجة بدلا من وحدة معالجة مستقلة. قطار المعالجة: هو سلسلة من المعالجات مجتمعة في تسلسل لتوفير النتيجة اللازمة او المطلوبة. يمكن تمثيل الامتزاز كتفاعل فيزيائي:

أ + ب ⟵ أب

حيث:

أ: العامل الممتز(الملوثات)

ب: عامل الامتزاز

أب: المركب الناتج عن الامتزاز

يتم الامتزاز على السطح من بواسطة أنواع مختلفة من القوى الكيميائية مثل الروابط الهيدروجينية ، تداخل ثنائيات القطب ، وقوى فاند ير فالز. ان كان التفاعل انعكاسي ، كما هو في العديد من المركبات التي تمتز على سطع الكربون المنشط ، تواصل الجزيئات التراكم على السطح الى ان يصل معدل احداث التفاعل الطردي (الامتزاز) يساوي معدل احداث التفاعل العكسي (إزالة الامتزاز). عندما توجد هذه الظروف (الشرط) ، العامل الماز يكون مشبع، ولا يحدث أي تراكم اخر(امتزاز اخر). واحدة من اهم خصائص الامتزاز هو كمية المادة الممتزة التي يمكن ان يحدث لها تراكم. الخصائص الهامة التي تؤثر على سعة المادة المازة هي المساحة السطحية ، توزيع وحجم المسام ، القدرة على الامتزاز. يتم تمرير الماء من خلال طور ثابت او مادة مازة خلال عملية الامتزاز. يتم امتزاز الزئبق ومركبات الزئبق كملوثات للمياه خلال المادة المازة ، فتتم ازالتها من المياه. [2]

الكربون المنشط هو من أكثر المواد المازة المستخدمة. وكذلك الكربون المنشط المحتوي على الكبريت لامتزاز الزئبق. توجد عمليات امتزاز أخرى ، نظام فلترة Lancy sorption عملية حاصلة على براءة اختراع لإزالة الزئبق من الماء. وعادة ما تستخدم هذه التقنية خطوات تنظيف بعد إتمام عملية الامتزاز. يتم إضافة كبريتيد ذائب الى الماء في خزان التفاعل في المرحلة الأولى من عملية الفلترة lancy ، وتحويل معظم المعادن الثقيلة الى كبريتيدات. يتم تمرير الخليط من خزان التفاعل مع الكبريتيدات الى منظومة Lancy Sorpotion Filter. كبريتيدات المعادن المترسبة والمواد الصلبة الأخرى يتم فلترتها وازالتها ، والمعادن القابلة للذوبان المتبقية والكبريتيدات تمتز بواسطتها. النظام يولد الطين او مواد صلبة من المواد التي تمت ازالتها. [2]

فعالية الامتزاز حساسة لمجموعة متنوعة من خصائص المياه. يتم استخدام المعالجة المسبقة في العديد من أنظمة الامتزاز لتغير خصائص المياه الغير معالجة وضمان الامتزاز الفعال. على سبيل المثال ، قد سبق ان تضاعف الامتزاز بواسطة الترشيح لإزالة المواد الصلبة التي يمكن ان تصل الى سطح المادة المازة وتقليل من سعتها الامتزازية. غالبا ما يتم استخدام خزانات مستوية لضمان معدل تدفق ثابت من خلال السطح. بالإضافة الى ذلك ، يمكن ان تسبب معدلات التدفق العالية الى تأكل سطح الامتزاز والتي يمكن ان تقلل من الفعالية. [2]

تعديل الرقم الهيدروجيني الى المدى الذي يكون الامتزاز أكثر نشاطا وفعالية هي أيضا خطوة معالجة مشتركة. بعد عملية الامتزاز ، قد يتطلب الرقم الهيدروجيني مزيدا من التعديل الى معايير

مقبولة من المياه ، او اعمال المعالجة العامة. مرة واحدة يكون سطح المادة المازة مشبع حيث يمكن تنشيطها او التخلص منها. [2]

الوصف: في الامتزاز ، تتركز المذاب (الملوثات) على سطح المادة المازة ، وبالتالي تقليل تركيزها في الصورة السائلة. المواد المازة عادة تكون معبأة في عمود. حيث يتم امتزاز الملوثات من خلال امرار المياه الملوثة من خلال العمود ويجب إعادة تنشيط العمود او التخلص منه بواحد اخر جديد عندما يكون عملية الامتزاز لم تعد تحدث. [2]

الأصناف المعالجة:

- المياه الجوفية
- مياه الشرب
- مياه الصرف الصحي

أنواع المواد المازة المستعملة لمعالجة الزئبق:

- الكربون المنشط الحبيبي
- الكربون المنشط المرتبط بالكبريت
- مرشحات Lancy

التطبيق ، المزايا والقيود:

ان فعالية الامتزاز حساسة لمجموعة متنوعة من الملوثات والخصائص في المياه الملوثة الغير معالجة. ويمكن ان تتسبب المواد الصلبة والمركبات العضوية ونمو البكتيريا الى تلوث السطح الماز. ويمكن استخدام المعالجة المسبقة مثل الترشيح ، او فصل المياه الملوثة بالنفط وغيرها للحد من المواد الصلبة المعلة والمركبات العضوية. وقد استخدمت الاشعة فوق البنفسجية UV للحد من النمو البيولوجي قبل استخدام العملية التي تستعمل امتزاز الزئبق. مواد الامتزاز يجب إعادة تنشيطها او التخلص منها. ومن المؤكد ان المنافسة لمواقع الامتزاز يمكن ان يقلل من فعالية الامتزاز لان المكونات الأخرى قد تكون أكثر تفضيلا. مما يؤدي الى الحاجة الى تجديد او استبدال المادة المازة بشكل متكرر. عملية تنشيط الكربون المنشط الحبيبي تتضمن التسخين لإزالة المواد الممتزة. والتي يمكن ان تحرر مركبات الزئبق المتطايرة. ولذلك قد يكون من الضروري استخدام معدات الاطلاق للحد من الزئبق الغازي الخارج. [2]

العوامل المؤثرة على فعالية الامتزاز:

1- تركيز الملوثات: يمكن للمنافسة على مواقع الامتزاز تقليل فعالية الامتزاز اذ تم تضمين الملوثات المتنافسة بدلا من او بالإضافة الى الزئبق ، مما يؤدي الى الحاجة الى تجديد

المادة المازة او تنشيطها. وبالإضافة الى ذلك ، تقلص سعة وسائل الامتزاز مع زيادة تركيز الملوثات. يمكن ان تركيزات الملوثات العالي انهاك وسائل الامتزاز بسرعة ، مما يتطلب تجديدا او استبدالها بشكل مستمر.

2- التلوث: وجود المواد الصلبة المعلقة ، والمركبات العضوية والمواد الصلبة يمكن ان تسبب تلوث وسائل الامتزاز.
3- معدل التدفق: زيادة معدل التدفق خلال وسائل الامتزاز يمكن ان تقلل من امتزاز الملوثات وتفضيل المواد الممتزة.
4- الرقم الهيدروجيني لمياه الصرف الصحي: الرقم الهيدروجيني الأمثل لتحقيق اقصى قدر من الامتزاز للزئبق من قبل الكربون المنشط الحبيبي هو حامضي pH 5-4. لذلك ، قد تكون هناك حاجة لتعديل الرقم الهيدروجيني قبل وبعد المعالجة الامتزازية.
5- الوسائل المستهلكة: الوسائل المستهلكة يمكن ان تكون متجددة يمكن إعادة تنشيطها او يمكن التخلص منه. [2]

3.3.4 الترشيح الغشائي:

وصف التكنولوجيا والمبادئ:

الترشيح الغشائي يمرر المياه من خلال اغشية شبة نفاذة ، او غشاء دقيق من اجل تركيز الملوثات الى حجم اقل من الماء. هذه التكنولوجيا تفصل المحلول الى اثنتين من النفايات السائلة:

1- تيار النفايات السائلة او المتدفقة التي تمر من خلال الغشاء: تحتوي على مستويات اقل من التلوث. قد يكون هذا التيار محتويا او لا يحتوي على ملوثات بتركيز اقل من المستويات المطلوبة. اذ كان الحد من التركيز لا يزال مطلوبا ، يمكن ارسال هذا التيار الى وحدات معالجة إضافية. يتم معادلة التيار وارساله الى وحات التسوية والتخلص. [2]
2- التيار العائد او المركز: المياه والملوثات التي لم تمر من خلال الغشاء. قد تتم إعادة تدوير التيار العائد مرة أخرى من خلال نظام الترشيح الغشائي لزيادة فصل وتركيز الملوثات والحد من حجم التيار العائد. اذ لم يتم إعادة تدوير التركيز ، قد تشمل المزيد من عمليات المعالجة في عملية الفلترة. او تبخيرها في برك التبخير الشمسي. [2]

وصف التكنلوجيا: الترشيح الغشائي يفصل الملوثات الموجودة في الماء عن طريق تمريرها من خلال حاجز شبة نفاذ او من خلال غشاء دقيق. حيث يعمل الغشاء بالسماح لبعض المكونات بالمرور وحظر البقية. [2]

الأنواع التي يمكن معالجتها بالترشيح الغشائي:

- مياه الشرب
- المياه الجوفية
- المياه السطحية
- مياه المخلفات الصناعية

أنواع عمليات الفلترة الغشائية:

1- الترشيح الدقيق Microfiltration
2- الترشيح الفائق Ultrafiltration
3- الترشيح النانو Nano filtration
4- التناضح العكسي Reverse osmosis

تعتمد عملية الترشيح الغشائي على حجم المسام للغشاء. يتم تحديد حجم المسام على أساس الوزن الجزيئي او حجم الملوث الهدف والضغط المطلوب لتحريك المياه الملوثة خلال المرشح. الأنواع الأربعة من عمليات الترشيح الغشائي ، من الأكبر الى الى الأصغر في حجم مسام الفلترة هي:

1- الترشيح الدقيق MF
2- الترشيح الفائق UF
3- الترشيح النانو NF
4- التناضح العكسي RO

وقد استخدمت عملية الترشيح الفائق (UF) في سلسلة المعالجات مع الترسيب \الترسيب المرافق لمعالجة مياه المخلفات التي تحتوي على الزئبق. لم تحتوي المصادر المستخدمة لهذا التقرير معلومات عن كيفية استخدام عمليات الترشيح الدقيق والنانو والتناضح العكسي لإزالة الزئبق. ولذلك ، فان هذه العمليات لم تناقش في هذا التقرير. [2]

وتستخدم وجدات الترشيح الفائق (UF) لإزالة الزيوت ، والجسيمات المعلقة ، والمواد الصلبة. وعادة ما تسبق هذه التقنية عملية ترسيب\ترسيب مرافق من اجل تكوين أنواع زئبقية او امتزازها على المواد الصلبة المعلقة لان أنواع الزئبق الذائبة هي عادة صغيرة جدا لتكون فعالة في ازالتها بواسطة الترشيح الفائق. وترتبط الطاقة اللازمة لتشغيل وحدات الترشيح الغشائي على متطلبات الضغط. قد يتم تشغيل هذا النوع من المعالجة في نظام الدفعة او المستمر. [2]

هذه العملية التكنولوجية حساسة لمجموعة متنوعة من الملوثات والاصناف في المياه الغير معالجة. المواد الصلبة المعلقة ، المواد العضوية ، المواد الغروية، والملوثات الأخرى يمكن ان تسبب تلوث الغشاء. [2]

5. استعادة وإعادة تدوير الزئبق:

المقدمة:

الاستخدام المتزايد لمصابيح الفلورسنت في جميع انحاء العالم تسبب قلق متزايد بشأن التخلص السليم منها لتجنب اطلاقات الزئبق على البيئة بجرد ان تتلف (تنتهي) من بين الخيارات المختلفة الكسر ، التلف. إعادة التدوير لمصابيح الفلورسنت بواسطة "الطريقة الجافة" لتعطي أربعة منتجات: مسحوق الفسفور الملوث بالزئبق ، المرشحات الملوثة بالزئبق ، الزجاج المحطم ، قبعات الالمنيوم. يتم تشغيل النظام بأكمله تحت ضغط سلبي (اقل من الضغط الجوي) للحد من انبعاثات الزئبق الى الجو. ثم يتم استرداد الزئبق من البقايا الملوثة بواسطة التقطير على دفعات عند درجة حرارة اعلى من 375 درجة مئوية لمدة 4-20 ساعة ثم يتم تكثيف الزئبق وجمعه في حاوية. [3]

على الرغم من إمكانية تعديل الطريقة الجافة لتقليل انبعاثات الزئبق ، ومقدار الزئبق المسترد وما تبقى ممتز على الزجاج لم يتم التحقيق فيها. وعدد قليل من الدراسات حول كمية الزئبق التي جمعت بالفعل. طرق أخرى تضمنن الترشيح بمواد كيميائية مناسبة تليها الامتزاز ، تبادل الايونات او تشكيل مركبات الزئبق الغير قابلة للذوبان متوفرة أيضا ويمكن ان تكون متكاملة في عملية استرداد الزئبق من النفايات الصلبة مثل تلك الموجودة في مصانع الكلور – القلوي. هذه "الطريقة الرطبة" يمكن ان تعمل بطريقة امنة في ظل ظروف تجريبية قريبة لدرجة الحرارة والضغط العاديين وبتكلفة منخفضة. يمكن ان تعمل دفعة او باستمرار ويمكن تكييفها الى نطاق صغير او كبير ولعدد من تركيزات الزئبق.[3]

التحفيز الضوئي الغير متجانس: هي تقنية جديدة لإزالة كميات دقيقة من ايونات المعادن في المحاليل المائية. في هذه التقنية يتم امتصاص فوتونات مرئية-فوق بنفسجية بواسطة اشباه موصلات (SC) والتي تساوي طاقة فجوة النطاق الخاصة بها او اقل من طاقة الفوتونات تعزز من مرور الالكترونات من نطاق التكافؤ ل اشباه الموصلات ويمكن ان تقلل من ملائمة الأنواع في المحاليل. من ناحية أخرى فان الثقوب التي تم انشائها في نطاق التكافؤ قادرة أيضا على الهجرة الى السطح حيث ستقوم بأكسدة الأنواع المتاحة في المحلول. الأثر الصافي هو حدوث واحد او أكثر من التفاعلات الكيميائية الاكسدة والاختزال في المحلول حيث تلعب اشباه الموصلات

المشعة الدور نفسه كمحفز في تفاعل كيميائي نشط حراريا. في حالة الزئبق ، يمكن خفض ايونات الزئبق الموجودة وفقا الى الية التفاعل التالية:

$$Hg^{+2}_{(aq)} \longrightarrow Hg^{+2}_{(ads)}$$

$$Hg^{+2}_{(ads)} + 2e \longrightarrow Hg^{0}_{(ads)}$$

$$h_{vb}^{+} + OH^{-}_{ads} (H_2O)_{ads} \longrightarrow OH^{*} + H^{+}$$

OH^* هي جذور نشطة للغاية ويمكن ان تؤدي الى عدة منتجات بما في ذلك الاكسجين الجزيئي وفقا للتفاعل التالي:

$$2OH^{*} \longrightarrow H_2O + 1/2\, O_2$$

يمكن مساعدة الحد من الزئبق من خلال الأنواع التي هي اكثر اسدة من الماء. هذه هي حالة العديد من العوامل العضوية مثل حمض الليمون. حيث تشكل ايونات السترات معقدا ايونيا مع الزئبقوز Hg^{+2} والذي يتفاعل مع جذور OH^* على النحو التالي:

$$[nHg^{+2}ncit^{-3}] + (3n-2)H^{+} + (18n-2)OH^{*} \longrightarrow$$

$$6nCO_2 + (13n-2)H_2O + Hg^{0} \qquad (1)$$

حيث يتم اختزال Hg^{+2} بواسطة الالكترونات التي تم انشائها بواسطة العوامل الضوئية كما هو موضح في المعادلة (1). [3]

بسبب الذوبانية القليلة لمركبات الزئبق الناتجة من التفاعل المحفز ضوئيا. الزئبق ينفصل بشكل مستمر عن المحلول المائي اثناء العملية المحتوية على ضغط. في العمل السابق تم تطبيق تقنية الضغط العالي لإزالة الزئبق من النفايات الصلبة الخطرة من مصانع الكلور-القلوي. هناك عملية مشتركة تنطوي على الارتباط المناسب مع الكاشف الحمضي المؤكسد والمزيد من معالجة التحفيز الضوئي أدى الى الترسيب الانتقائي للحد من الزئبق كأكسيد الزئبق المعدني Hg_2O وكلوريد الزئبق Hg_2Cl_2 والزئبق المعدني Hg^0 بينما تبقى المركبات المعدنية الأخرى في المحلول ، بشكل رئيسي في شكلها الايوني Fe^{+3} , Mg^{+2}, Ca^{+2} على الرغم من الفائض الكبير من الايونات المعدنية الغير قابلة للاختزال مائة مرة او اكثر على الأساس المولي ، أكثر من 99% من الزئبق الموجود في الأصل في المخلفات الصلبة قد ازيلت. الامتزاز التنافسي لمختلف مركبات المعادن على طح اشباه الموصلات تؤدي الى انخفاض في معدلات إزالة الزئبق. يمكن ان تكون هذه العملية المدمجة بديلا فعالا لعملية فصل الزئبق لان النفايات السائلة النهائية تصل تقريبا الى نوعية قريبة من المعايير التي تفرضها دوليا وكالات البيئة. [3]

عملية مماثلة تجمع بين الارتباط المعدني والمعالجات المحفزة ضوئيا الغير متجانسة يمكن تطبيقها لفصل الزئبق من مصابيح الزئبق. ومع ذلك عناصر أخرى موجودة في مسحوق الفسفور (جدول 1) وهذه يمكن ان تتداخل في الفصل الانتقائي للزئبق عن طريق تشكيل مركبات سترات معدنية او عن طريق الامتزاز التنافسي على سطح محفز ضوئي. لذلك يجب تعديل الظروف التجريبية من اجل زيادة جدوى العملية. هذه الورقة تحتوي على النتائج الرئيسية التي تم الحصول عليها من الدراسات التجريبية التي تناولت الطريقة المبللة (المائية) متضمنة التحفيز الضوئي غير المتجانس للتقليل وإعادة تدوير الانتقائي للزئبق من بقايا مصابيح الفلورسنت.[3]

جدول1: المحتويات الرئيسية الموجودة في مسحوق الفسفور داخل المصابيح:[3]

العناصر Element	التركيز مجللعنصر.كجم$^{-1}$مسحوق الفسفور
الالمنيوم Al	3000
الانتيمون Sb	2300
الباريوم Ba	610
الكادميوم Cd	1000
الكالسيوم Ca	170000
الكروم Cr	9
الكوبلت Co	2
النحاس Cu	70
الحديد Fe	1900
الرصاص Pb	75
المغنيسيوم Mg	1000
الزئبق Hg	4700
الزنك Zn	48
المنجنيز Mn	4400
النيكل Ni	130
البوتاسيوم K	140
الصوديوم Na	1700

1.5 استعادة الزئبق بالاستخلاص (الغسيل):

اجريت العمليات على مصابيح محطمة كما وردت من مؤسسة إعادة تدوير الفلورسنت المحلية. نوعين من المحاليل المستخدمة للتطبيق على المصابيح المحطمة: خليط من حمض الهيدروكلوريك وحمض النتريك بنسبة (1:3 بالحجم) ، محلول مائي من هيبوكلوريت الصوديوم.

تم استخدام الاواني الزجاجية البورسيليكاتية لجميع التجارب واحتياطات خاصة اخذت للسيطرة على إمكانات الامتزاز على الجدران الزجاجية. [3]

جدول2: نتائج اختبارات استخلاص الزئبق بواسطة HNO_3 1 :3 HCl : [3]

م	تخفيف خليط الاحماض	حجم محلول الاستخلاص \وزن بقايا المصباح مللتر جم-1	المعالجة[1]	الزئبق المستخلص مج.كجم$^{-1}$ زجاج	الزئبق المستخلص مج.كجم$^{-1}$ مسحوق الفسفور[2]
1-	لا تخفيف	50/10	واحدة	73	1781
2-	1/5	50/10	واحدة	32	781
3-	1/5	50/20	اثنتين	31	756
4-	1/2	50/20	واحدة	81/63/59	1539/1439 1976/
5-	1/2	50/45	اثنتين	47	1146
6-	لا تخفيف	40/40	بالعمود	37	902
7-	لا تخفيف	50/40	اثنتين	54	1317
8-	لا تخفيف	50/20	واحدة	49	1195
9-	1/2	50/40	واحدة	54/52	1317/1269

حيث: زمن الاتصال: 20 دقيقة

1 واحدة: استخدام الخليط الحمضي مرة واحدة لاستخلاص الزئبق

اثنتين: استخدام الخليط الحمضي مرتين لاستخلاص الزئبق

بالعمود: الاختبار تم بتمرير الخليط الحمضي عبر العمود المعبأ فيه نفايات المصابيح حيث كانت ظروف الاختبار: معدل المرور 22 مل لكل دقيقة ; عدد المرات:7 ; ابعاد العمود: 2.5 سم.

2 وزن مسحوق الفسفور في المصباح قدر عن طريق وزن المصباح قبل الاستخلاص ووزن المصباح بعد الاستخلاص.

جدول3: نتائج اختبارات استخلاص الزئبق بواسطة محلول NaClO:[3]

م	تركيز محلول [NaClO] gL^{-1}	حجم محلول الاستخلاص\وزن بقايا المصباح مللتر جم-1	المعالجة[1]	الزئبق المستخلص مج.كجم $^{-1}$ زجاج	الزئبق المستخلص مج.كجم $^{-1}$ مسحوق الفسفور
-1	72	50/20	بسيطة	37	902
-2	36	50/20	بسيطة	23/26	561/634
-3	18	50/20	بسيطة	13	317
-4	36	50/20	بسيطة[2]	61	1488
-5	36	20/20	بسيطة	26	634

حيث:

1 هيبوكلوريت تجاري بتركيز 100جم. لتر $^{-1}$ من الكلور النشط

2 كل التجارب أجريت عند درجة الحرارة المحيطة ما عدا رقم 4 أجريت عند 100 درجة مئوية

الرقم الهيدروجيني الابتدائي ل NaClO هو 11

زمن الاتصال: 120 دقيقة

جدول4: نتائج اختبارات استخلاص الزئبق بواسطة NaClO في pH=5.5: [3]

م	$[ClO^-]$ (gL^{-1}) 1	حجم محلول الاستخلاص\وزن بقايا المصباح مللتر جم-1	الزمن (دقيقة)	mgL^{-1} 1	$MgKg^{-1}$ زجاج	$MgKg^{-1}$ فسفور
-1	7	40/20	20	34	87	2116
-2	14	200/200	25	57	79	1918
-3	14	50/20	30	16	52	1266
-4	28	20/20	20	33	48	1175

حيث:

1 تم تعديل pH=5.5 عبر إضافة HCl 1 $moleL^{-1}$ النهائي pH=4

تم حفظ درجة الحرارة 80 درجة مئوية لجميع المعالجات أعلاه

توضح الجداول 2-4 نتائج اختبارات الغسيل (الاستخلاص) التي أجريت مع سلسلة من مصابيح سحقت باستخدام خليط من اثنين من الاحماض المركزة ($HCl+HNO_3$) مع عامل تخفيف 1:2 أدت الى كميات عالية من الزئبق المستخلص في اختبارات الاستخلاص في زمن 20 دقيقة عند درجة حرارة الغرفة. كما كشفت المعالجة لنفس العينة تركيز اقل بكثير للزئبق.

اختبارات الاستخلاص (الغسيل) مع NaOCl في درجة حرارة الغرفة وعدم تعديل الرقم الهيدروجيني جدول 0 أظهرت فقط استخلاص جزئي للزئبق حتى مع زيادة وقت الغسيل 120 دقيقة. وارتفع استخلاص الزئبق عندما تم رفع درجة الحرارة الى 100 درجة مئوية كما هو مبين في الاختبار الرابع التي تم تنفيذه عند 100 دجة مئوية. على الرغم من انه لايزال اقل من الحد الأقصى الذي تم الحصول عليه من الاستخلاص بواسطة خليط الاحماض ($HCl+HNO_3$).[3]

إضافة حمض الهيدروكلوريك الى كلوريد الصوديوم والتسخين قليلة يحسن قدرته على استخلاص الزئبق. النتائج التي تم الحصول عليها في 20 دقيقة عند الرقم الهيدروجيني 5.5 تبين ان استخلاص الزئبق يمكن ان يحقق قيم نفس الترتيب كتلك الموجودة في الاستخلاص ب الاحماض المركزة. الأداء الأفضل ل NaOCl المحمض هو لعدة أسباب: إضافة كمية من حمض الهيدروكلوريك ستكون مفضلة ل انتاج حمض الهيبوكلوروز ، الذي لديه جهد اختزال عالي. بالإضافة الى ذلك ، فان وسطا أكثر حمضية سيزيد من إمكانية ارتفاع جهد الاختزال لكلا من حمض الهيبوكلوروز و وايونات هيبوكلوريت. من ناحية اخرى ، فان التركيز العالي للكلوريد سوف تفضل تشكيل معقد $[HgCl_4]^{-2}$ ، والذي قابل للذوبان بدرجة عالية وله ثابت تكوين كبير $\log K_f = 6.74$. وبسبب هذا ، ترسيب الزئبق المعدني سوف يكون مفضلا بواسطة انخفاض جهد الاختزال لنصف التفاعل التالي:

$$Hg + NaOCl + 3HCl \longrightarrow [HgCl_4]^{-2} + H_3O^{+} + Na^{+}$$

وبالتالي سوف تكون الظروف مواتية ثرمو ديناميكا على مدى واسع من قيم درجات الحموضة وجهود المحلول. بالإضافة الى ذلك ، فان الوسط الحامضي يتجنب أيضا تكوين هيدروكسيدات الزئبق واكاسيد الزئبق التي بالكاد قابلة للذوبان في الوسط القاعدي. يجب الإشارة الى ان اعلى إزالة للزئبق قد وصلت في هذه تجارب الازالة (2116 مج\كجم فسفور) اقل من تلك الواردة في جدول1 (4700 مج\ كجم فسفور). ويعزي هذا الى خسائر بخار الزئبق اثناء المعالجة السابقة للمصابيح (سحق واستخلاص تحت ضغط منخفض) وتليها عملية التخزين. وفقا للأدبيات أطلاق بخار الزئبق الى الغلاف الجوي هو دالة لعدد من العوامل ، وخاصة الوقت ودرجة الحرارة. [3]

تظهر سلسلة من اختبارات الازالة تأثير زمن الاتصال ودرجة الحرارة على إزالة الزئبق من مختلف محاليل الازالة. زيادة طفيفة للغاية من تركيز الزئبق لوحظت مع خليط $HCl+HNO_3$ ومحلول NaOCl pH=5.5 بعد مور ساعة عند20 درجة مئوية من الاضافة. على الرغم من كميات صغيرة من الزئبق لايزال من الممكن ازالتها بعد زيادة درجة الحرارة الى 80 درجة مئوية. وقد لوحظ نفس السلوك لمحلول NaOCl عند 20 درجة مئوية على الرغم من إزالة كميات كبيرة من الزئبق عند درجة حرارة 80 درجة مئوية. [3]

2.5 إعادة تدوير الزئبق من مصابيح الفلورسنت باستخدام تقنية التحفيز الضوئي:

التجارب الضوئية: تم تنفيذ هذه في نظام إعادة تدوير (بمعدل تدفق 40مل.متر$^{-1}$) تتكون من مفاعل أسطواني زجاجي بورسيليكاتي (بطول 60 سم وقطر 1.8سم) ، تحتوي مضخة ووعاء زجاجي مفتوح الى الجو. اثنين من مصابيح الاشعة فوق البنفسجية 18 وات لكلا منهما ذروة اشعاع عند 360 نانومتر تقريبا تم وضعها حول مفاعل ضوئي كمصدر للإضاءة ، ثاني أكسيد التيتانيوم TiO_2 كمحفز ضوئي تم استخدامه لكل التجارب تم تنفيذ التفاعلات مع المحاليل المفصولة من عملية المعالجة بالاستخلاص لمصابيح الفلورسنت مع خليط $HCl+HNO_3$ ، ومحلول من NaOCl pH=5.5 في جميع الحالات تم إضافة كمية من حمض الليمون الى المحلول والرقم الهيدروجيني تم تعديله الى pH=5.5 بواسطة واحد مول من محلول $HCl+HNO_3$. الحجم النهائي من المحلول تم تعديله مع الماء المقطر ويتم كتابه عامل التخفيف الناتج مقابل الشكل. تمت إضافة كمية معلومة من محفز ضوئي الى المحلول والاحتفاظ به معلق عن طريق التحريك المغناطيسي لمدة 15 دقيقة قبل البدء بعملية تسليط الاشعة. تم تعليق هذا المعلق باستمرار الى المفاعل الضوئي وتم جمعه في دورق زجاجي مع المحرك المغناطيسي. حيث أجريت جميع التجارب في درجة حرارة الغرفة. محتوى الزئبق في محلول الترشيح تم تقديره بواسطة تقنية الامتصاص الذري ، والرواسب الزئبقية تم تقديرها بواسطة حيود الاشعة السينية ، اما Ca^{+2} .Mg^{+2} تم تقديرها بواسطة معايرة تكوين المعقدات التقليدية مع EDTA وتم اخذ النتائج[$CaCO_3$] جم.لتر$^{-1}$. [3]

النتيجة: تم تنفيذ هذه التجارب الضوئية مع محاليل الاستخلاص. يمكن ملاحظة عدة اختلافات بين سلوك هذه المحاليل. من جهة لوحظ وجود رواسب جيلاتينية صفراء للمحلول الحمضي بعد إضافة كمية من NaOCl لتعديل الرقم الهيدروجيني. هذه الرواسب وصفت على انها مركبات هيدروكسيلية للحديد والالمنيوم ، الموجدان في بقايا المصباح وقد تم اختزالها وترسيبها اثناء الازالة. مقدار الزئبق الثنائي في هلام الاكسيد المائي انخفض بواسطة تكوين معقد $[HgCl_4]^{-2}$ والذي مفضل أكثر بواسطة معدلCl^-/Hg^{+2} في المحلول. لم تتكون رواسب بعد تعديل الرقم

الهيدروجيني للمحلول الازالة NaOCl pH=5.5. تقليل الحموضة الزائد للمحلول لا تسمح بترسيب المعادن بشكل كبير مثل الالمنيوم والحديد. من ناحية أخرى ، لوحظت أيضا فروق بين محلولين مفصولين خلال التجارب المحفزة ضوئيا. لم يحدث أي إزالة ملحوظة للزئبق المذاب في المحلول الحامضي المفصول بالجاذبية من الجل. وجود هذا الراسب الجيلاتيني يمكن ان يكون السبب المؤثر على المعالجة المحفزة ضوئيا خلال ساعة واحدة. عادة ، تمت ملاحظة إزالة الزئبق المذاب في المحلول التي سبق فصلها من الجل عن طريق الترشيح. اخذت الى الكمية الابتدائية والنهائية لتركيز الزئبق الثنائي كانت تراكيزها (3.58-0.019) مجم.لتر$^{-1}$ على التوالي ، اجمالي الزئبق المزال من المحلول كان 99.4%. كانت المعالجة المحفزة ضوئيا فعالة أيضا لإزالة الزئبق من المحلول المفصول من NaOCl pH=5.5. اكثر من 99.9% من ايونات الزئبق الثنائي بتركيز ابتدائي 24.1مجم.لتر$^{-1}$ قد ازيلت وتركيز الزئبق الثنائي كان اقل من 4 جزء من البليون ، أي تركيز بتركيز زئبق اقل بحسب اللوائح الحالية. [3]

جانب اخر يجب ذكره هو الاهتمام بمعدل التفاعل المحفز ضوئيا. من جهة أخرى ، التعبير الحركي من الدرجة الأولى يتناسب بشكل جيد مع التراكيز مقابل نتائج الزمن لكل من محاليل الفصل. تركيز الزئبق المتفق عليه هو 100 مج.لتر$^{-1}$. ومع ذلك ، فان الحركية الثابتة من الدرجة الأولى لمحلول NaOCl pH=5.5 كانت عالية اعلى من تلك للمحلول الحامضي (0.194-0.0916 دقيقة$^{-1}$)على التوالي. الاختلافات في معدل التفاعل يمكن ان تكون مرتبطة بالامتزاز التنافسي للمركبات المعدنية الأخرى على مواقع المحفزات الضوئية. في الواقع ، في الدراسات السابقة أي زيادة في تركيز املاح الكالسيوم أدى الى انخفاض كبير في معدل إزالة الزئبق المحفزة ضوئيا. في هذه الحالة ، يلاحظ ارتفاع معدل التفاعل ل NaOCl pH=5.5 يمكن ارجاعه الى تركيزات ايونات الكالسيوم والمغنسيوم الضئيلة (0.90جم.لتر$^{-1}$) مقارنة مع خليط احماض الهيدروكلوريك والنتريك بتركيز(3.49جم.لتر$^{-1}$). [3]

تحليل حيود الاشعة السينية للمخلفات الصلبة الناتجة بعد عملية المعالجة المحفزة ضوئيا والتجفيف عند 110 درجة مئوية كشف عند وجود Hg_2Cl_2. وجود الزئبق Hg^0 لا يمكن تأكيده بسبب التطاير او صعوبة تقديره بهذه الطريقة. على الرغم من هذا ، يشير اللون الرمادي للمادة الصلبة الى ان الزئبق Hg^0 يمكن تواجده على الأقل بكميات قليلة معا مع Hg_2Cl_2. تم اختبار إعادة استخدام محفز ضوئي من محلول المستخلص NaOCl pH=5.5. تم تنفيذه عدة مرات باستخدام محفز ضوئي TiO_2 ل أول واحد والبقايا التي تحتوي على كلا من TiO_2 ومركبات الزئبق الصلبة المتراكمة ، وقد لوحظ سلوك مختلف جدا بين هذه الاختبارات خلال اول 10 دقيقة

في الظلام. لأول مره تركيز الزئبق في المحلول ظلت ثابتة تقريبا ، مما يدل انخفاض كبير لقدرة المحفز لامتزاز ايونات الزئبق الثنائي من المحلول. وذلك يعزي الى امتزاز ايونات الزئبق الثنائي على راسب Hg_2Cl_2 التي تشكلت في الاختبارات السابقة. فيما يتعلق بسلوك اثناء فترة الإضاءة ، تركيز الزئبق الثنائي النهائي انخفض باقل من 10.004مجم.لتر$^{-1}$ في جميع اختبارات إعادة الاستخدام بعد ساعة واحدة على الرغم من عدم وجود فقدان كبير للنشاط التحفيزي ل TiO_2 المعاد استخدامه. ومن المتوقع ان يحدث ابطاء بعض الوقت نتيجة لانسداد المواقع النشطة على سطح TiO_2 وتناقص نفاذية الضوء من خلال المعلقات من الكمية الزائدة من مركبات الزئبق الصلبة والموجودة بشكل جسيمات صغيرة جدا. تم اجراء اختبار اخر للتحقق من فعالية إزالة الزئبق عن طريق الامتزاز على رواسب Hg_2Cl_2. بقايا $Hg_2Cl_2+TiO_2$ من التجربة المحفزة ضوئيا لم تكن فعالة كفاية لإزالة ايونات الزئبق عند عدم استخدام الاشعة فوق البنفسجية. فيما يتعلق بفصل ترسبات Hg_2Cl_2من TiO_2 ، كانت اضافه كمية صغيرة من محلول NaOCl pH5-5.5كافية ل اذابة مركبات الزئبق مكبات الزئبق عن طريق الاكسدة الى الزئبق الثنائي مما يسمح بإعادة توليد المحفز الضوئي بسهولة من حجم صغير من محلول مائي مركز بمحلول الزئبق الذائب. [3]

تجارب التوطيد(الاسمنتية): تم تنفيذ استعادة الزئبق المعدني من محلول Hg^{+2} عن طريق الاختزال مع الحديد المعدني. محلول الزئبق الثنائي تم الحصول عليه من خلال اذابة $HgCl_2$ مع الماء. أجريت سلسلة من التجارب التوطيد مع محاليل الزئبق الثنائي المركزة اظهرت ان كميات كبيرة من الزئبق المعدني يمكن استردادها (جدول5). بعد ما يقرب 3 ساعات ، كانت قطرات الزئبق بدأت تظهر وتم فصلها بسهولة من نظام التفاعل في نهاية الساعة 18. على الرغم من كميات الحديد الثنائي يترسب أيضا هيدروكسيد الحديد. ووفقا ل الادبيات ، يمكن التقليل من ترسبات الحديد الثلاثي عن طريق تجنب الفائض او الزيادة من NaOCl في المحلول. بهذه الطريقة عملية التوطيد ل الحديد الثنائي هو المنتج الاكسدة الرئيسي. الذي تم الحصول على اعلى عائد 92% عندما تم تعديل الرقم الهيدروجيني المثالي. المزيد من التعديلات لهذه الطريقة يمكن ان تسمح غلة الزئبق التي يمكن الحصول عليها قريبة من 100% بينما يمكن تجاهل المحلول المتبقي او إعادة تدويره بنفس العملية. [3]

جدول5: قيم استعادة الزئبق بعملية التوطيد مع الحديد:

التركيز الابتدائي للزئبق الثنائي: 0.15مول.لتر$^{-1}$

الرقم الهيدروجيني الابتدائي: 5.5

كمية Hg الابتدائي جم	Hg المسترجع جم	Hg المسترجع %
1.0964	0.9222	84
0.8696	0.6610	76
1.0990	0.8078	74
1.1017	1.0078	92
0.7390*	0.5787	78

*ابتداء من الزئبق المعدني اذيب بواسطة محلول NaOCl PH=5.5، درجة الحرارة: 20 درجة مئوية ، الزمن :18 ساعة.[3]

يمكن استرجاع الزئبق من المصابيح الفلورسنت باستخدام عمليات مشتركة تشمل الاستخلاص مع اكسدة والمزيد من المعالجة للمحلول المائي عن طريق محفزات غير متجانسة. وكان NaOCl pH=5.5 الأكثر فعالية كعامل استخلاص يؤدي الى ترسيب كافة الزئبق وكان الأكثر ترسيب انتقائي خلال المعالجة الحفزية كمية مناسبة من حمض الليمون يجعل تشكيل مركبات سترات الزئبق ممكنا وبالتالي تجنب التداخلات مع كمية عالية من الكالسيوم وايونات معدنية أخرى. بهذه الطريقة يمكن استرداد أكثر من 99.9% من الزئبق كمركبات صلبة ، والتي تذوب بسهولة في حجم صغير من محلول NaOCl المائي. وكذلك يمكن الحصول على الزئبق المعدني من محلول الزئبق الثنائي المركز بعملية التوطيد (الاسمنتية) مع الحديد المعدني كعامل مختزل. [3]

6.طرق تقدير الزئبق:

رصد الزئبق في مختلف العينات امر حتمي بسبب سميته ، والتنقل العالي ، والاثار الضارة على الانسان. لسنوات عديدة عمل الباحثون باستمرار على طرق مختلفة لتقدير الزئبق في العينات المختلفة. الزئبق موجود بكميات ضئيلة جدا في عينات مختلفة ، فلذلك تقنيات التحليل الحساسة للغاية والمتطورة مطلوبة من اجل قياسه. [4]

قياس الزئبق: الخطوات اللازمة لتحليل الزئبق هي: توليد البخار الكيميائي (CVG) والكشف عن طريق جهاز. [4]

a-**توليد البخار الكيميائي(CVG):** CVG له العديد من المزايا بسبب قدرته على فصل العناصر من معقداتها من اجل تقديرها ، انتقائية عالية وسهلة التشغيل الالي. يمكن تكوين بخار الزئبق باي من الطرق المتاحة بما في ذلك ، CVG بواسطة الاختزال ، CVG بواسطة امتصاص الاشعة ، توليد البخار الكهروكيميائي ، CVG المعزز بالموجات فوق الصوتية. [4]

1-**توليد البخار بواسطة الاختزال:** يمكن توليد بخار الزئبق في العينات المائية او المهضومة باستخدام واحد من اكثر عوامل الاختزال استعمالا ، $SnCl_2|HCl$ ، $NaBH_4|NaOH$. كان يستخدم $SnCl_2$ كعامل مختزل وفي وقت لاحق تم استخدام $NaBH_4$ كعامل مختزل بسبب خواصه الاختزالية القوية مقارنة مع $SnCl_2$. على الرغم من خواصه الاختزالية العالية الى ان لديه عدد من العيوب. انه غير انتقائي ويمكن ان يختزل العديد من المعادن الانتقالية الأخرى الموجودة ضمن العينة الى جانب الزئبق. وعدم الاستقرار والتلوث من الشوائب الموجودة في $NaBH_4$. قد تتفاعل بعض العينات لتشكل رغوة مع تكوين فقاعة اطلاق الزئبق لتعطي دقة اقل ، قياسات خاطئة وإمكانية تكرار ضعيفة. تشير النتائج الى ان استخدام $SnCl_2$ هي الطريقة الأكثر ملائمة. [4]

2-**CVG بواسطة الاختزال الضوئي:** يتم ذلك عن طريق خلط العينات مع مركبات عضوية منخفضة الوزن الجزيئي مثل حمض الخليك ، حمض الفورميك ، حمض الستريك ، حمض الاكساليك ، الميثانول ، الفورمالدهيد. يليه التعرض للأشعة فوق البنفسجية. يمكن إضافة بعض المحفزات الضوئية مثل TiO_2 من اجل تعزيز الاختزال الضوئي او لتحسين الكفاءة. الانقسام الضوئي للمركب العضوي يشكل جذور الهيدروجين وجذور الكربوكسيل. هذه الأنواع عوامل اختزال قوية وتحول الزئبق الى Hg^0. وقد أوضح Gao et al.[8] كيمياء تكوين الزئبق المتطاير بواسطة اسقاط الاشعة فوق البنفسجية على العينات وقد تم تطبيق هذه التقنية بنجاح في عينات مختلفة. وفي الآونة الأخيرة ، Gil et al.[9] ابلغ عن طريقة لاختزال الزئبق بالأشعة فوق البنفسجية في عينات المياه الطبيعية. كانت طريقتهم قادرة على الحد من الزئبق العضوي وغير العضوي بنفس الكفاءة. [4]

3-**توليد البخار الالكتروكيميائية(EC-VG):** هذه التقنية تستخدم الالكترونات كمادة مختزلة وتقوم على اختزال الزئبق الثنائي على الكاثود (جرافيت ، كربون زجاجي). كفاءة توليد البخار يعتمد على مادة الكاثود والالكتروليت. توليد البخار الالكتروكيميائي ينطوي على عمليتين ؛ أولا: اختزال

على الكاثود لينتج الزئبق في الطور المائي الذائب. وفي الخطوة الثانية: توليد بخار الزئبق البارد بعد ازالته من الكاثود. اقترح Zavarotal.[10] طريقة لتشكيل بخار الزئبق الالكترو كيميائي باستخدام كاثود من الجرافيت وانود من البلاتين في عينات مياه الحنفية ومياه النهر. وقد وصف Cervany et al.[11] طريقة أخرى لتوليد البخار الالكتروكيميائي باستخدام قطب من الجرافيت ملفوف بالذهب. هذه التقنية فعالة من حيث التكلفة ، وتبين حدود كشف جيدة وخالية من التداخل مع العناصر الانتقالية والتلوث. [4]

4-**CVG المعززة بالموجات فوق الصوتية:** يمكن انتاج ابخرة الزئبق بواسطة خلط العينات مع حمض عضوي وتعريض الخليط للموجات فوق الصوتية. تنتج هذه التقنية نفايات اقل مقارنة ب CVG الكيميائية. اقترح Gil et al.[12] توليد بخار الزئبق المستحث ولقد اظهروا ذلك للمياه والتفاعلات اللاحقة مع حمض الفورميك تنتج غازات عديدة التي تختزل الزئبق الثنائي الى الزئبق المعدني. [4]

5-**تقنيات أخرى:** قدم wu et al.[13] تقنية لانتاج بخار الزئبق بواسطة حاجز التفريغ الثنائي ينتج منه نفايات كيميائية اقل من CVG التقليدية عن طريق الاختزال وتطبيقها في قياس الزئبق في عينات مياه معدنية. في طريقة توليد البلازما الحرارية هذه ، طاقة عالية يتم انشاء تيار الالكترونات بواسطة تصادم الالكترونات مع جزيئات الغاز وإنتاج جذور مختلفة وايونات لاختزال الزئبق.[4]

التقدير/الأجهزة: يمكن استخدام العديد من طرق التحليل الالية لتقدير مستويات الزئبق القليلة في عينات مختلفة. معظم التقنيات السائدة هي: مطياف الامتصاص الذري(AAS) ، مطياف الوميض الذري ، الانبعاث المستحث بالبلازما- مطياف الكتلة(ICP-MS) ، الانبعاث المستحث بالبلازما- الانبعاث الذري(ICP-AES) ، طرق التحليل الكهربائية ، التحليل الحجمي بالمعايرة ، الطرق الطيفية(اللونية). [4]

1-**مطياف الامتصاص الذري(AAS):** هذه الطريقة الأكثر شيوعا لتقدير الزئبق في مختلف العينات. تم طرح هذا المفهوم لأول مرة بواسطة Walshفي استراليا و Alkemede و Milatz في هولندا[14]. تشمل هذه التقنية الأنواع التالية:

أ-**مطاف الامتصاص الذري اللهبي (FAAS):** في وقت مبكر من مراحل التطور ، كان اللهب الطريقة الوحيدة لتحويل المواد الى ذرات. هذه الطريقة لها تطبيقات محدودة للغاية بسبب حد التقدير القليل قدرة 0.2 مجم.لتر$^{-1}$. طريقة FAAS تظهر فقط امتصاص 1% مميز لتركيز 5مجمجم.لتر$^{-1}$. Matusiewicz and Krawczyk [15] قدموا طريقة FAAS مع تعديلات فيها.

حيث اظهروا في موقع اصياد خارجي لتكوين بخار الزئبق الناتج من مولد هيدريد مصنوع في المختبر وتطبيق هذه الطريقة لتحديد مجموع الزئبق في العينات والمواد المرجعية. [4]

ب-**مطياف الامتصاص الذري-فرن جرافيت للعينات الصلبة(SS-GFAAS):** يمكن استخدام هذه التقنية للتقدير المباشر للزئبق في العينات الصلبة. يمكن استخدام هذه التقنية كوسيلة فحص لأنها توفر نتائج سريعة دون أي معالجة للعينة. [4]

ج-**مطياف الامتصاص الذري-البخار البارد(CV-AAS):** هو الأسلوب الأكثر نجاحا وتستخدم على نطاق واسع لتقدير الزئبق بسبب بساطتها وإمكانية إعادة الإنتاج الجيدة. يمكن ان يبقى الزئبق في حالته الذرية في درجة حرارة الغرفة. يبلغ ضغط بخار الزئبق عند 20 درجة مئوية 0.16 باسكال الذي يتوافق مع تركيز 14 مجم.م$^{-3}$ زئبق في الهواء. هذه الخاصية المميزة للزئبق تسمح بتقدير الزئبق بواسطة AAS بدون أي مذر باستخدام تقنية البخار البارد. يمكن إطلاق الزئبق الذري من عيناته المهضومة بواسطة الاختزال. عوامل الاختزال الأكثر شيوعا هي $SnCl_2$، $NaBH_4$. بعد التطاير ينطلق بخار الزئبق خارج المحلول ويدخل بواسطة أي غاز خامل الى خلية الامتصاص. خط امتصاص الزئبق هو 253.7 نانومتر. تشير الإشارة الى مقدار الزئبق الموجود في العينة. وكانت الطريقة الأكثر حسما لتقدير الزئبق قد حللت تماما من قبل Hatch and ott[16]. الجدول (6) يوضح مقارنة لبعض طرق CV-AAS. [4]

2-**مطياف الانبعاث الذري(AES):** هذه التقنية تسهل كل من القياسات النوعية والكمية. يتكون الجهاز من مصدر للانبعاث ، ونظام بصري لبعثرة الطيف ومعدات لقياس خطوط الانبعاث. ICP AES هي اكثر مصادر البلازما شيوعا لقياس الزئبق. اقترح Han et al.[17] طريقة لقياس الزئبق في عينات التربة عن طريق تحسين كشف ICP AES مع حدود كشف 20 ميكروجرام.لتر$^{-1}$. [4]

3-**مطياف الوميض الذري(AFS):** في AFS ، يتم تحديد شدة انبعاث الفلورسنت بواسطة درجة الاثارة للذرة عن طريق امتصاص الاشعاع بالتردد المطلوب. بسبب انخفاض إشارة الخلفية في AFS ، هذه الطريقة حساسة للغاية لقياس المعادن الضئيلة مثل الزئبق. Winefordner and stab.[18] في عام 1964 استخدم لأول مرة AFS لقياس الزئبق. [4]

4-الحث المقترن بالبلازما-مطياف الكتلة(ICP-MS): جهاز ICP-MS يستخدم ارتفاع درجة الحرارة العالية لبلازما الارجون كمصدر للتأين مع مطياف الكتلة. في هذه التقنية ، يتم تقديم العينة في شكل رذاذ الى البلازما. أصبحت ICP-MS تقنية شائعة لتقدير الزئبق بسبب حساسيتها

العالية ومدى خطي كبير. الجدول (6) يقارن حدود الكشف والاختزال المستخدمة لعدد من طرق ICP-MS في العينات المختلفة. [4]

5-**تحليل وميض الاشعة السينية:** هذه تقنية تحليل غير مدمرة للعينة التي تنطوي على اسقاط الاشعة السينية على العينة. مما يتسبب في اثارة العينة ، والتي بدورها تنبعث منها ثانية الاشعة السينية (او الفلورسنت) التي هي سمة من سمات أنواع الذرات الموجودة في العينة. هذه طريقة مفيدة في الجيوكيمياء ، وعلوم الطب الشرعي في تحليل مجموعة واسعة من المواد ، بما في ذلك العينات الصلبة والسائلة ومسحوق متعدد العناصر للتحليل. مطياف تشتيت طاقة وميض الاشعة السينية (EDXRF) طريقة سمحت بقياس الزئبق في البولي ايثلين والبولي بروبلين بعد معالجة الزيلين. الزيلين يوفر تأثير عنصر متجانس لتفريق هذا العنصر. الطريقة لها حدود كشف ل 12مجم.كجم$^{-1}$ مع انحراف عياري 10% واستعادة 81%. هذه التقنية سريعة جدا مع عيب رئيسي خسارة مادة التحليل اثناء خطوة اعداد العينة. [4]

6-**طريقة التحليل الكهربي:** التحليل الفولتمتري للزئبق تستخدم لقياس الزئبق في المحاليل المائية المخففة. هذه الطريقة تظهر حدود كشف منخفضة 10^{-14} مول.لتر$^{-1}$ باستخدام فولتمترية تجريد النبض التفاضلية على قطب الكربون الزجاجي. الذهب لديه درجة انجذاب عالية للزئبق ويستخدم في الأقطاب لتحليل الزئبق. يتم وصف عدد من أقراص الذهب او اقطاب الذهب في مرجع[19]. بصرف النظر عن الذهب ، الأقطاب الأخرى المستخدمة كانت اقطاب الجرافيت الملصق ، اقطاب الكربون المعدلة الملصقة ، قطب الكربون الزجاجي ، واقطاب البلاتين[20-24].] [4]

7-**مجسات (مستشعرات) الزئبق:** يعمل الباحثون أيضا على تطوير أجهزة استشعار الزئبق من اجل قياس سريع للزئبق. قد تكون المستشعرات ، مستشعرات نانو ، مستشعرات ضوئية كيميائية ، أجهزة استشعار بيولوجية. هذه التقنية جديده تماما وتبين الراجع الموجودة استخدامه على عينات محدودة [25-26]. [4]

8-**طريقة معايرة تكوين المعقدات:** لا يتم تقدير الزئبق الثنائي عادة عن طريق المعايرة ب EDTA المباشرة ، خاصة مع وجود ايونات المعادن الأخرى. بدلا من ذلك ، يتم تكوين معقدات الزئبق الثنائي مع EDTA ، يليه عملية تحلل انتقائي لمعقد الزئبق مع EDTA بوجود عامل حجب مناسب ومعايرة EDTA المتحرر. هذه الطريقة دقيقة وسريعة وبسيطة ولكن يلزم ضبط درجة الحموضة ودرجة الحرارة للتقليل من التداخل اثناء المعايرة. مثلا في الوسط القاعدي ، يمكن استخدام يوديد البوتاسيوم كعامل حجب لتقدير الزئبق الثنائي في وجود النحاس الثنائي. اما مع ثايوريا كعامل حجب ، يتم تجنب تداخل النحاس عن طريق التحكم في درجة الحموضة عند 5.5 والتبريد الى

اقل من 15 درجة مئوية. او استخدام ثايوكبريتات الصوديوم كعامل حجب لمعقد EDTA-Hg في درجة حموضة 5.0-6.0 عند الظروف العادية. [5]

9-**الطريقة الطيفية(اللونية):** طريقة التقدير الطيفية بسيطة وحساسة وسريعة. يمكن تقدير الزئبق بحدود تركيز (0.2-1.2 جزء من المليون) بواسطة phenanthroline و Eosin كعامل حجب عند درجة حموضة 4.5 حيث يتكون معقد يمتص عند 552 نانومتر حيث تم الحصول على علاقة خطية للقراءات في مدى 5-30 ميكروجرام زئبق في الحجم النهائي 25 مل. حيث كانت الامتصاصية المولارية للزئبق تساوي 8 $*10^{4}$مول$^{-1}$.سم$^{-1}$. [6]

جدول 6: مقارنة بين طرق تقدير الزئبق الالية في العينات المختلفة:

Method	Pre concentration/Cold vapor generation	Linear range, Detection Limit, recovery, RSD	Samples
FI – CV-AAS	$NaBH_4$ 0.4% m/v (in 0.1%NaOH)	0.3ng· g^{-1}	road dust
FI– CV-AAS	Amalgamation, 0.02% w/v (in 0.02%NaOH)	10 ng· L^{-1}, recovery (94 - 111 %)	Urine, water
FI– CV-AAS	Ion exchange and reductive elution by Chelite-S®, $SnCl_2$ 10%w/v in 6M HCl	-, 0.8 ng· L^{-1}, (97-128 %), 5%	Agroindustrial sample
CF– CV-AAS	$SnCl_2$ 10%w/v in 12 M HCl	20 µg· kg^{-1},-, 1.2 %	Geological materials
CV-AAS	Amalgamation on Au-Pt trap, 2-3% $NaBH_4$ in 0.5% m/v NaOH	0.10 µg· L^{-1}, recoveries = (98-101 %	Gasoline
FIMS	$SnCl_2$ 1.5 % w/v in 1% v/v HCl	-,-, recoveries = (96-100) %, 2%	Sewage sludge, sediment and soil samples
CV-AAS	$NaBH_4$ 1 % w/v	-, 0.117 µg· kg^{-1} for MeHg, 0.133 µg kg^{-1} for Hg^{i}, -, < 10 %	Fish
CV-AAS	Amalgamation on Au coated silica powder, $SnCl_2$ 1 % (w/v) in 3M H_2SO_4	-	Coal fly ash
AFS	Vapor pre concentrated by gold impregnated silica	Linearity up to 7200pg, 4 pg, recovery 97%, RSD=2.5%	Humid air
ECVG-AFS	Electrochemical vapor generation by PANI / graphite as cathode	-, 1.3 pg· m L^{-1}, recovery >90%, RSD= 2.7%	Human hair
ECVG-AFS	Pt/Ti cathode in organic acid catholyte	-,1.4 ng· L^{-1}, RSD= 2.3%, recover = 96-106%	Traditional Chinese Medicines samples
IF-EC-AFS	Glassy carbon cathode	5µg· L^{-1}, 1.2ng L^{-1}, RSD= 1.8%	Human hair
CV-AFS	$SnCl_2$ as a reductant	-0.01 ng· g^{-1} , recovery close to 100%, RSD< 10%	Gasoline and other petroleum product
CV-AFS	$SnCl_2$ as a reductant	13 ng L^{-1}	Slurried samples of fish protein certified reference material DORM-2 and marine sediment PACS-1
CV-ICP-MS	$SnCl_2$ as a reductant	0.7 ng· L^{-1}-100 ng· L^{-1},0.7 ng· L^{-1}, recovery = 94 – 109%, RSD= 2.3%	Humic rich natural water samples
CV-ICP-MS	$NaBH_4$ as a reductant	4.2 ng· L^{-1}forHg(II) and 6.4 ng· L^{-} for total Hg, respectively RSD < 5%	Fish otoliths
CV-ICP-MS	$NaBH_4$ as a reductant	0.006 mg· g^{-1}	Soil
FI-ICP-MS	Amalgamation on Au-Pt gauze	200 pg L^{-1}, RSD= 1%	Sea water, fresh water
LC-ICP-MS	Cloud point extraction	13, 8 and 6 ng L^{-1} for $MeHg^{+}$, $PhHg^{+}$ and Hg^{2+} respectively,	Human hair and ocean fish

7. طريقةُEPA؛ لقياس العناصر النادرة (والزئبق) باستخدام الحث المقترن بالبلازما-مطياف الانبعاث الذري(ICP-AES):

يستخدم(ICP-AES) لتقدير المعادن وبعض اللافلزات في المحاليل. الطريقة قابلة للتطبيق على عينات مختلفة، منها الزئبق. يمكن استخدام (ICP-AES) لتقدير العناصر الذائبة في المحاليل المائية بعد عمل تصفيه مناسبة واحماض حافظة، للتقليل من التداخلات المحتملة. يجب ان تكون المواد الصلبة الذائبة اقل من wlv.0.2 تمت الموافقة على الطريقة لتقدير بعض الملوثات المعدنية والملوثات شبه المعدنية في مياه الشرب. يمكن تحليل العينات مباشرة عن طريق البخاخات الهوائية بدون هضم ب الاحماض اذ تم حفظ العينة بشكل صحيح مع حمض في وقت التحليل. يشار الى هذا الاجراء باسم "التحليل المباشر". ومع ذلك، في تقدير بعض ملوثات مياه الشرب الأولية، قد تكون هناك حاجة لتركيز العينة قبل التحليل من اجل استيفاء معايير أداء قبول مياه الشرب. [7]

الإجراء الكلي لهضم عينة قابلة للاسترداد الواردة في هذه الطريقة ليست كذلك مناسبة لتحديد مركبات الزئبق العضوية المتطايرة. ومع ذلك، إذا كان الهضم غير مطلوب ، يمكن تحديد جميع تركيزات الزئبق غير العضوي والعضوي في المحلول عن طريق "التحليل المباشر" البخاخات الهوائية شريطة أن يكون محلول العينة تم تعديله لاحتواء نفس المصفوفة من خليط الاحماض($HCl-HNO_3$) نفس مجموع الخليط في المحلول العياري وفي المحلول الخالي.[7]

1.7 ملخص للطريقة:

التحليل الموصوف في هذه الطريقة يتضمن تقدير عناصر متعددة بواسطة (ICP-AES) باستخدام أدوات متعاقبة او متزامنة. الجهاز يقوم بقياس أطياف الانبعاث الذري المميزة بواسطة القياس الطيفي الضوئي. يتم ترذيذ العينات وإنتاج رذاذ ونقله الى شعلة البلازما. يتم انتاج أطياف الانبعاث الخاصة بالعنصر بواسطة تردد راديوي مستحث بالبلازما. الاطياف الناتجة يتم تفريقها بواسطة المحزز الموجود في الجهاز ، وشدة خطوط الاطياف يتم قياسها كأطوال موجية خاصة بواسطة أجهزة متحسسة للضوء.[7]

2.7 التداخلات:

التداخلات الطيفية ناتجة عن انبعاث تيار خلفي من عملية التقدير المستمر او ظاهرة إعادة التركيب. تداخل خط طيفي من عنصر اخر ، او تداخل لجزيئات لم تحلل من مجموعة الاطياف الجزيئية. [7]

يمكن عادة تعويض الانبعاث الخلفي والضوء المنحرف بواسطة طرح الانبعاث الخلفي المحدد بواسطة الجهاز المتاخم لذروة الطول الموجي للعنصر. عند تطبيق تصحيحات التداخل ، هناك حاجة الى التحقق من دقتها من خلال تحليل محاليل التداخل الطيفي. يجب تقييم اثار التداخل لكل جهاز سواء تم تكوينها على انها متسللة او متزامنة. لكل أداة ، سوف تختلف الكثافة ليس فقط مع الدقة البصرية ولكن أيضا مع ظروف التشغيل.[7]

التداخلات المادية: هي التأثيرات المرتبطة بترذيذ العينة وعمليات النقل. التغيرات في اللزوجة والتوتر السطحي يمكن ان تسبب عدم دقة كبيرة ، وخاصة في العينات التي تحتوي على مواد صلبة عالية الذوبان او تركيزات حمض عالية. اذا كانت التداخلات المادية موجودة ، يجب تقليلها عن طريق وسائل ترذيذ عالية الكفاءة ، تمييع العينة ، مشكلة أخرى يمكن ان تحدث مع المواد الصلبة الذائبة هي تراكم الملح في رأس البخاخ ، والتي تؤثر على معدل تدفق الرذاذ وتعطيل

الجهاز. وهذه المشكلة يمكن السيطرة عليها باستخدام بخاخات عالية الكفاءة ، تخفيض تركيز العينة. [7]
تشمل التداخلات الكيميائية تشكيل مركبات جزيئية ، تأثير التأين ، وتأثير تبخر المحلول. عادة ، هذه الاثار ليست مهمة مع تقنية ICP-AES. اذ لوحظ انه يمكن التقليل منها عبر الاختيار الدقيق لظروف التشغيل.[7]
تداخلات الذاكرة تنتج عندما تساهم العناصر في عينة سابقة تداخل مع إشارة القياس في العينة الجديدة. تأثير تداخل الذاكرة يمكن ان تنتج من ترسيب العينة على انبوبة الامتصاص المتصلة بالمرذاذ. ومن تراكم عينة المواد في شعلة البلازما وغرفة الرش. موقع حدوث هذه الاثار يعتمد على العنصر ويمكن التقليل من خلال تنظيف النظام مع شطف بسائل غسيل بين كل عينة وأخرى. يجب معرفة إمكانية تداخل الذاكرة ضمن مدى التحليل وينبغي ان تستخدم مرات شطف مناسبة للحد منها. يتم تحديد وقت الشطف بعمل تقدير لعنصر معلوم التركيز ، ثم عمل عدة تقديرات محلول خالي الى ان تصبح القراءة صفر تقريبا دليلا على انتهاء الشطف. ويجدر الإشارة الى ان هذه الطريقة تتطلب فترة شطف لا تقل عن 60 ثانية بين العينات والمحاليل الخالية. اذا كان ما يزال هناك تداخل ، يجب إعادة تحليل العينة بعد فترة شطف طويلة.[7]

3.7 السلامة والأمان:

السمية من استخدام الكواشف في هذه الطريقة لم يتم تأكيدها بالكامل. يجب ان تعتبر كل مدة كيميائية مادة خطرة على الصحة والتعرض لهذه المركبات منخفض بقدر معقول قابل للتحقيق. كل مختبر مسؤول عن الحفاظ على الوعي الحالي بشأن التعامل الامن مع المواد الكيميائية المحددة في هذه الطريقة. على وجه التحديد ، تمثل احماض الهيدروكلوريك والنتريك المركزة مخاطر مختلفة وتكون مهيجة للغاية للجد والاغشية المخاطية. استخدام هذه الكواشف في غرفة الغازات كلما أمكن وعندما تلامس العين او الجلد يجب غسلها بكمية كبيرة من الماء. يجب ارتداء النظارات لحماية العين دائما ، والملابس الواقية والحذر عند العمل مع هذه الكواشف. تحميض العينات التي تحتوي على مواد تفاعلية قد تؤدي الى اطلاق غازات سامة ، مثل السيانيد او الكبريتيد ، تحميض العينات يجب القيام به في غرفة الغازات.[7]

4.7 الكواشف والمحاليل العيارية:

قد تحتوي الكواشف على شوائب أولية قد تؤثر على بيانات التحليل. فقط الكواشف عالية النقاء ذات المواصفات الجيدة يتم استخدامها كلما أمكن ذلك. [7]
حمض الهيدروكلوريك المركز كثافته 1.19
حمض الهيدروكلوريك(1+1): أضف 500 مل من حمض الهيدروكلوريك المركز الى 400 مل من الماء الخاص بالكواشف ومن ثم التخفيف الى حجم واحد لتر.
حمض الهيدروكلوريك (1+4): أضف 200 مل من حمض الهيدروكلوريك المركز الى 400 مل من الماء الخاص بالكواشف.[7]
حمض النتريك المركز كثافته 1.41
حمض النتريك(1+2): أضف 100 مل من حمض النتريك المركز الى 200 مل من الماء الخاص بالكواشف.
حمض النتريك (1+5): أضف 50 مل من حمض النتريك المركز الى 250 مل من الماء الخاص بالكواشف.[7]

المحاليل العيارية: يجب ان تكون مركزة عالية النقاء (99.99-99.999)%
محلول الزئبق العياري بتركيز 1000 ميكروجرام زئبق لكل واحد مل. تحذير: لا يتم التجفيف بسبب ان الزئبق عالي السمية. نقوم ب اذابة 1.345 جم من $HgCl_2$ (بكسرHg 0.7388) في الماء الخاص بالكواشف. نضيف 50 مل من حمض النتريك المركز ويتم تخفيفه الى حجم واحد لتر. [7]
المحلول الخالي: أربعة أنواع من المحاليل الخالية مطلوبة من اجل هذا التحليل. محلول المعايرة الخالي يستخدم لتعيين منحنى المعايرة ، والكاشف المختبري الخالي يستخدم لتقييم التلوث المحتمل اثناء اعداد العينات ، المحلول المحصن المختبري يستخدم لغسيل وشطف نظام الامتصاص والبخاخات في الجهاز بين العينات ، محلول الغسيل للحد من بقاء ملوثات حيث تعمل هذه تداخل في القياس.[7]
محلول المعايرة الخالي للعينات المائية والمستخلصات بواسطة تحميض الماء الى نفس تركيزات الاحماض المستخدمة في محاليل القياس. يجب تخزينه في قارورة المصنوعة من بولي فلوروايثلين.[7]
يجب ان يحتوي الكاشف المختبري الخالي على جميع الكواشف الموجودة في نفس الحجم المستخدم عند تحضير العينات بما في ذلك هضم العينات ان وجدت.[7]
يتم تحضير المحلول المحصن المختبري الخالي بتحصين (منع تلوث) جزء من الكاشف المختبري الخالي من جميع التداخلات الى تركيز مناسب او ان يكون خالي تماما من جميع التداخلات. [7]
يتم تحضير محلول الغسيل الخالي عن طريق تحميض الماء الى نفس تركيزات الاحماض المستخدمة في محلول القياس.[7]
محلول فحص أداء جهاز ICP يستخدم للتأكد من أداء الجهاز اثناء التحليل. عينة ضبط الجودة مطلوبة عند الاستخدام لأول مرة للتأكد من دقة الجهاز. [7]
محلول فحص التداخل الطيفي عند تطبيق تصحيحات التداخل حيث يحتوي على تركيزات عناصر التداخل في المستويات التي ستوفر اختبارا مناسبا لعوامل التصحيح. [7]

5.7 جمع العينات والحفظ والتخزين:

قبل جمع عينات مائية ، ينبغي النظر في نوعية البيانات المطلوبة ، على سبيل المثال ، الذوبانية ، بحيث يمكن اتخاذ خطوات الحفظ والمعالجة المناسبة. يجب قياس درجة الحموضة لجميع العينات لضمان الحفاظ على العينة بشكل صحيح. لتقدير العناصر الذائبة ، يجب ترشيح العينة من خلال مرشح غشائي في وقت الجمع او في اقرب وقت. عند تقدير العناصر القابلة للاسترداد في العينات المائية ، لا يتم ترشيح العينات ، ولكن يتم تحميضها بواسطة حمض النتريك (1+1) الى درجة حموضة اقل من 2. بالعادة ، يلزم 3 مل من حمض النتريك(1+1) لكل لتر من العينة كافية لعينات مياه الشرب. العينات الصلبة لا تحتاج الى حفظ قبل التحليل بخلاف التخزين عند 4 درجات مئوية. [7]

6.7 معايرة وضبط الجهاز:

الاطوال الموجية الخاصة لانبعاث العناصر تم قياسها وتلخيصها في جدول في المرجع [ ]. يمكن استبدال اطوال موجية أخرى اذ يمكن توفر الحساسية اللازمة ويتم تصحيح التداخلات الطيفية. لا يمكن تحديد الاطوال الموجية الخاصة لانبعاث العناصر بسبب الاختلاف في نماذج

وظروف تشغيل الجهاز. حيث يجب على المحلل اتباع التعليمات المقدمة من قبل الشركة المصنعة للجهاز مالم توفر شروط اهرى مماثلة او أداء أفضل للعملية. [7]

قبل استخدام هذه الطريقة ، نقوم بتحسين ظروف تشغيل البلازما بحيث تكون افقية. نسمح للجهاز ان يصبح مستقرا حراريا (فترة احماء) قبل البدء. ضبط معدل تدفق الغاز الناقل للرذاذ من خلال البخاخات. بعد ذلك ، تحديد معدل امتصاص البخاخات ب مليلتر لكل دقيقة. من خلال الشفط من المحلول. ثم نضخ المحلول عند الجزء العلوي من البلازما. هذه المنطقة من البلازما يشار اليها باسم "المنطقة التحليلية" ، نختار الارتفاع المناسب عن البلازما التي توفر اكبر نسبة من كثافة العنصر قيد التقدير.[7]

7.7 اجراء العملية وتحضير العينات:

تحضير العينات المائية-العناصر الذائبة: لتقدير العناصر الذائبة في المياه الجوفية والسطحية يتم اخذ 20 مل من العينة بماصة مدرجة ، نضيف حجم مناسب من حمض النتريك (1+1) +حمض الهيدروكلوريك (1+1) ،لتتناسب مع استجابة إشارة الزئبق وتقليل تداخل الذاكرة في انبوبة من مادة البولي بروبلين لضبط تركيز الحمض الى 1% حجم/حجم. ثم نقوم بتغطية الانبوب ونقوم بالخلط ثم نضعها يوم كامل لتستقر ، اذا كان هناك مواد صلبة عالقة فيجب ترشحها وذلك لا نها يمكن ان تعمل على سد البخاخات ، يجب توخي الحذر وتجنب التلوث المحتمل من الترشيح. [7]

تحضير العينات الصلبة: نقوم بخلط العينة ومن ثم نقوم بنقل 20 جم الى طبق وزن ، نوزن العينة ونسجل الوزن الرطب. نجفف العينة عند 60 درجة مئوية (لمنع فقدان الزئبق) وتسجيل الوزن الجاف. وذلك من اجل حساب نسبة المواد الصلبة. نضيف الى دورق 4 مل من حمض النتريك (1+1) و نضيف 10 مل من حمض الهيدروكلوريك (1+4) ، نقوم بتغطية الدورق بساعة زجاجية. تسخين العينة بلطف لمدة 30 دقيقة (غليان خفيف قد يحدث ، ولكن يجب تجنب الغليان الشديد لمنع خسار محلول $HCl-H_2O$ الايزوتروبي ، سيحدث بعض التبخير للمحلول 2-4مل. نقوم بتبريد العينة ونقله المستخلص الى وعاء سعته 100 مل ، نضيف ماء ونخلط المحلول. ثم بعد ذلك نسمح للمحلول بالاستقرار لمدة يوم من اجل استخراج المواد الصلبة العالقة التي تسد البخاخات ، جزء منها يمكن ازالتها بالترشيح ولكن يجب الحذر من التلوث المحتمل من الترشيح. [7]

8.7 تحليل العينات:

قبل استخدام الجهاز ، نقوم بفحص النظام بما في ذلك البخاخات ، الشعلة ، انابيب الحقن ، وتنظيف الجهاز عند الحاجة. نقوم بعد ذلك بتكوين الجهاز على الطاقة والتشغيل المحددين. يجب السماح للجهاز بان يصبح مستقرا حراريا (فترة احماء). يجب استخدام المضخة ل ادخال المحلول الى البخاخات ، للسماح بالوصول الى التوازن في البلازما. نضخ من المحلول لمدة 30 ثانية بعد وصول المحلول الى البلازما قبل البدء في أخذ القراءات. يجب ان نشطف بمحلول غسيل بين كل عينة وعينة أخرى. ينبغي الإبلاغ عن بيانات العينة بوحدة مجم.لتر$^{-1}$ للعينات المائية ، مجم.كجم$^{-1}$ من الوزن الجاف للعينات الصلبة.[7]

REFERENCES:

[1] Bell, L., DiGangi, J., Weinberg, J., "An NGO Nongovernmental Organization Introduction to Mercury Pollution and the Minamata Convention on Mercury", IPEN International POPs Elimination Network, 2014.

[2] "Treatment Technologies for Mercury in Soil, Waste, and Water," U.S. EPA Office of Superfund Remediation and Technology Innovation, 2007, http://www.epa.gov/tio/download/remed/542r07003.pdf

[3] Bussi, J., Cabrera, M., Chiazzaro, J., Canal, C., Veiga, S., Florencio, C., Dalchiele, E., Belluzzi, M., "The Recovery and Recycling of Mercury From Fluorescent Lamps Using Photocatalytic Techniques", SCI, J Chem Technol Biotichnol, (2010), 85, 478-484.

[4] Bansal, N., Vaughan, J., Boullement, A., Leong, T., "The Determination of Trace Mercury in Environmental Samples", Chemica 2013: Challenging Tomorrow, ACT:Engineers Australia, 2013:771-776.

[5] Nambiar, C.H.R., Narayana, B., Muralidhara Rao, B., Mathew, B., Ramachandera, B., "Indirect complexometeric Determination of Mercury(Ⅱ) Using sodium Thiosulfate as a masking reagent", Microchemical Journal, 53, (1996), 175-179.

[6] Mudakavi, J.R., "Spectrophotometeric Determination of Trace Amounts of Mercury with Phenanthroline and Eosin, Analyst, 109, (1984), 1577.

[7] U.S. Environmental Protection Agency. Method 200.7: Determination of Metals and Trace Elements in Water and Wastes by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry, revision 4.4, 1994.

[8] Guo, X., R.E. Sturgeon, Z. Mester, and G.J. Gardner, Vapor Generation by UV Irradiation for Sample Introduction with Atomic Spectrometry. Analytical Chemistry, 2004. 76(8): p. 2401-2405.
[9] Gil, S., M. Costas, F. Pena, I. De La Calle, N. Cabaleiro, I. Lavilla, and C. Bendicho, On-line UV photoreduction in a flow-injection/stopped-flow manifold for determination of mercury by cold vapour-atomic absorption spectrometry. Analytical Methods, 2010. 2(11): p. 1798-1802.
[10] Arbab-Zavar, M.H., G.H. Rounaghi, M. Chamsaz, and M. Masrournia, Determination of mercury (II) ion by electrochemical cold vapor generation atomic absorption spectrometry. Analytical Sciences, 2003. 19(5): p. 743-746.
[11] Červený, V., P. Rychlovský, J. Netolická, and J. Šíma, Electrochemical generation of mercury cold vapor and its in-situ tr apping in gold-covered graphite tube atomizers. Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy, 2007. 62(3 SPEC. ISS.): p. 317-323.
[12] Gil, S., I. Lavilla, and C. Bendicho, Green method for ultrasensitive determination of Hg in natural waters by electrothermal-atomic absorption spectrometry following sono-induced cold vapor generation and 'in-atomizer trapping'. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2007. 62(1): p. 69-75.
[13] Wu, X., W. Yang, M. Liu, X. Hou, and C. Zheng, Vapor generation in dielectric barrier discharge for sensitive detectio n of mercury by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2011. 26(6): p. 1204-1209.
[14] Vandecasteele, C. and C.B. Block, Modern Methods for Trace Element Determination. John Wiley and Sons Ltd, 1993.

[15] Matusiewicz, H. and M. Krawczyk, Determination of Total Mercury by Vapor Generation In Situ Trapping Flame Atomic Absorption Spectrometry. Chem. Anal. (Warsaw), 2008. 53: p. 905-925.

[16] Hatch, W.R. and W.L. Ott, Determination of submicrogram quantities of mercury by atomic absorption spectrophotometry. Analytical Chemistry, 1968. 40(14): p. 2085-2087.

[17] Han, F., W. Patterson, Y. Xia, B. Sridhar, and Y. Su, Rapid Determination of Mercury in Plant and Soil Samples Using Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy, a Comparative Study. Water, Air, & Soil Pollution, 2006. 170(1): p. 161-171.

[18] Winefordner, J.D. and R.A. Staab, Determination of Zinc, Cadmium, and Mercury by Atomic Fluorescence Flame Spectormetry. Analytical Chemistry, 1964. 36(1): p. 165-168.

[19] Bernalte, E., C.M. Sánchez, and E.P. Gil, Determination of mercury in ambient water samples by anodic stripping voltammetry on screen-printed gold electrodes. Analytica Chimica Acta, 2011. 689(1): p. 60-64.

[20] Ulrich, L. and P. Rüegsegger, On the use of the carbon paste electrode for the inverse voltammetric determination of small quantities of mercury. Fresenius' Zeitschrift für Analytische Chemie, 1975. 277(5): p. 349-353.

[21] Fukai, R. and L. Huynh-Ngoc, Direct determination of mercury in sea-water by anodic stripping voltammetry with a graphite electr ode. Analytica Chimica Acta, 1976. 83(C): p. 375-379.

[22] Javanbakht, M., H. Khoshsafar, M.R. Ganjali, A. Badiei, P. Norouzi, and A. Hasheminasab, Determination of nanomolar mercury (II) concentratio n by anodic-stripping voltammetry at a carbon paste elec

trode modified with functionalized nanoporous silica gel. Current Analytical Chemistry, 2009. 5(1): p. 35-41.
[23] Marcolino-Junior, L.H., B.C. Janegitz, B.C. Lourenção, and O. Fatibello-Filho, Anodic stripping voltammetric determination of mercury in water using a chitosan-modified carbon paste electrode. Analytical Letters, 2007. 40(16): p. 3119-3128.
[24] Somerset, V.S., L.H. Hernandez, and E.I. Iwuoha, Stripping voltammetric measurement of trace metal ions using screen-printe d carbon and modified carbon paste electrodes on river water from the Eer ste-Kuils River System. Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering, 2011. 46(1): p. 17-32.
[25] Sabri, Y.M., S.J. Ippolito, and S. Bhargava, Mercury Vapor Sensor for Alumina Refinery Processes. Light Metals, 2009. edited by Geoff Bearne: p. 37-42.
[26] Selid, P.D., H. Xu, E.M. Collins, M.S. Face-Collins, and J.X. Zhao, Sensing mercury for biomedical and environmental monitoring. Sensors, 2009. 9(7): p. 5446-5459.